



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE  $\text{SO}_2$  DENTRO DE DOS TIPOS DE  
MATERIALES POROSOS: POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS  
(PCPs) Y CAJAS ORGÁNICAS POROSAS (POCs)

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTORA EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en C. EVA MARÍA DE JESÚS MARTÍNEZ AHUMADA

DR. ILICH ARGEL IBARRA ALVARADO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE SO<sub>2</sub> DENTRO DE DOS TIPOS  
DE MATERIALES POROSOS: POLÍMEROS DE COORDINACIÓN  
POROSOS (PCPs) Y CAJAS ORGÁNICAS POROSAS (POCs)**

**T E S I S  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**DOCTORA EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

**M. en C. EVA MARÍA DE JESÚS MARTÍNEZ AHUMADA**

**DR. ILICH ARGEL IBARRA ALVARADO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**



Ciudad de México, febrero

2023

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS), E-102 y E-104, del Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, en el Instituto de Investigaciones en Materiales, de la Universidad Nacional Autónoma de México. El proyecto estuvo bajo la dirección del Dr. Ilich A. Ibarra Alvarado, con apoyo financiero de los Proyectos del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) Fronteras de la Ciencia (**1789**) y PAPIIT-UNAM (**IN101517**, **IN202820**), así como la beca nacional otorgada por el CONACyT con número de registro **770954**.

Los resultados obtenidos durante la elaboración de este proyecto doctoral han sido documentados en los siguientes artículos de investigación:

- **E. Martínez-Ahumada**, D. won Kim, M Wahiduzzaman, P Carmona-Monroy, A. López-Olvera, D. R. Williams, V. Martis, H. A. Lara-García, S. López-Morales, D. Solis-Ibarra, G. Maurin, I. A. Ibarra\*, C. S. Hong. «*Capture and detection of SO<sub>2</sub> by a chemically stable Mg(II)-MOF*». *Journal of Materials Chemistry A*, **2022**, 10, 18636-18643. DOI: 10.1039/D2TA04842F.
- **E. Martínez-Ahumada**, D. He, V. Berryman, A. López-Olvera, M. Hernández, V. Jancik, V. Martis, M. A. Vera, E. Lima, D. J. Parker, A. I. Cooper, I. A. Ibarra\*, M. Liu, «*SO<sub>2</sub> Capture Using Porous Organic Cages*». *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, 60, 32, 17556-17563. DOI: 10.1002/anie.202104555.
- **E. Martínez-Ahumada**, M. L. Díaz-Ramírez, H. A. Lara-García, D. R. Williams, V. Martis, V. Jancik, E. Lima and I. A. Ibarra\*. «*A High and reversible SO<sub>2</sub> capture by a chemically stable Cr(III)-based MOF*». *Journal of Materials Chemistry A*, **2020**, 8, 11515-11520. DOI: 10.1039/C9TA13524C.

Así mismo, relacionado con este proyecto y con la línea de investigación del grupo del cual formo parte, se publicaron los siguientes artículos de revisión:

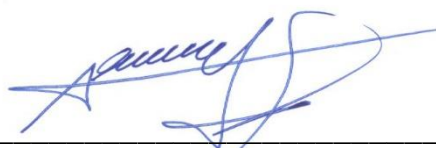
- N. K. Gupta, A. López-Olvera, E. González-Zamora, **E. Martínez-Ahumada\***, I. A. Ibarra\*. «*Sulfur Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks, Metal-Organic Cages, and Porous Organic Cages*». *ChemPlusChem* **2022**, 87, e202200006. DOI: 10.1002/cplu.202200006.
- **E. Martínez-Ahumada**, Mariana L. Díaz-Ramírez, Miriam de J. Velásquez-Hernández, Vojtech Jancik\*, Ilich A. Ibarra\*. «*Capture of toxic gases in MOFs: SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub>*» *Chemical Science*, **2021**, 12 (20), 6772-6799. DOI: 10.1039/d1sc01609a.
- **E. Martínez-Ahumada**, A. López-Olvera, V. Jancik, J. E. Sánchez-Bautista, E. González-Zamora, V. Martis, D. R. Williams, I. A. Ibarra\*, «*MOF Materials for the Capture of Highly Toxic H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub>*» *Organometallics* **2020**, 39, 883-915. DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00735.

## Jurado asignado

|             |                                |                              |
|-------------|--------------------------------|------------------------------|
| Presidente: | Dr. Héctor García Ortega       | Facultad de Química,<br>UNAM |
| Vocal:      | Dra. Julia Aguilar Pliego      | UAM-Azcapotzalco             |
| Vocal:      | Dr. Alfonso R. García Márquez  | Facultad de Química,<br>UNAM |
| Vocal:      | Dra. Z. Carolina Leyva Inzunza | CICATA-IPN                   |
| Secretario: | Dr. Edmundo Guzmán Percástegui | Instituto de Química, UNAM   |

## Comité tutor

|                          |  |
|--------------------------|--|
| Dr. Diego Solís Ibarra   | Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM |
| Dr. Héctor García Ortega | Facultad de Química, UNAM                        |



---

Dr. Ilich A. Ibarra Alvarado  
**Tutor principal**

---

M. en C. Eva María de Jesús Martínez Ahumada  
**Sustentante**

## Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por los recursos otorgados en mi trayectoria escolar.

Al Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado por darme la oportunidad de unirme a nuestro grupo de investigación, por la dirección, apoyo y comprensión brindados durante la realización de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca asignada 770954 para la realización de mis estudios de Doctorado. Así como el apoyo financiero del Proyecto Fronteras de la Ciencia (1789).

A los miembros de mi jurado y comité tutor ampliado: Dr. Héctor García Ortega, Dra. Julia Aguilar Pliego, Dr. Alfonso R. García Márquez, Dra. Z. Carolina Leyva Inzunza, Dr. Edmundo Guzmán Percástegui, Dr. Diego Solís Ibarra y Dr. Vojtech Jancik, por las contribuciones, sugerencias y observaciones que realizaron a lo largo de mi formación académica para mejorar el presente trabajo de investigación.

A la Dra. Mariana L. Diaz-Ramírez y el Dr. Enrique Lima por su apoyo en los experimentos de RMN, así como por la colaboración realizada a lo largo de mi estancia en el Instituto de Investigaciones en Materiales, plasmada en el Capítulo 1.

Al Dr. Dae won Kim y Profesor C. S. Hong de la Universidad de Seúl, República de Corea, por la colaboración realizada con el material  $Mg_2(dobpdc)$  y parte de los análisis experimentales del Capítulo 2.

Al Dr. M Wahiduzzaman y Profesor Guillaume Maurin de la Universidad de Montpellier, Francia, por la colaboración realizada en materia de Química computacional para mejorar y dar soporte a los análisis experimentales del Capítulo 2.

A la Dra. Paulina Carmona Monroy y el Dr. Diego Solís Ibarra por su apoyo en los experimentos de fluorescencia en estado sólido del Capítulo 2.

A la Dra. Victoria Berryman, al Dr. Donglin He, así como a los Profesores Ming Liu y Andrew Cooper de la Universidad de Liverpool, Inglaterra, por la colaboración realizada con las cajas orgánicas porosas del Capítulo 3.

A los técnicos académicos del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM: la M. en C. Adriana Tejeda Cruz encargada del Laboratorio de rayos-X por la

capacitación y apoyo brindado; al M. en C. Salvador López Morales encargado del Laboratorio de Cromatografía L-C-101 a L-C-103; al Quim. Miguel Ángel Canseco Martínez encargado del Laboratorio de Espectroscopía; y finalmente, a la Ing. Karla Eriseth Reyes Morales encargada del Laboratorio de Análisis Térmicos.

A la Dra. Cecilia D. Treviño-Quintanilla, la Dra. María G. Guzmán Mendoza y el Dr. Marco A. Solís-Bravo por su escucha y consejos brindados durante la última etapa de mi proceso de aprendizaje. Por ayudarme a ser una mejor persona.



# Contenido

|  |    |
|--|----|
| <b>Resumen</b> .....   | 11 |
| <b>Abstract</b> .....  | 12 |
| <b>Introducción</b> .....  | 13 |
| <b>Antecedentes</b> .....  | 16 |
| Una mirada a la molécula de SO <sub>2</sub> .....  | 16 |
| Breve descripción de la captura de SO <sub>2</sub> .....                                     | 17 |
| Materiales Porosos a medida .....  | 20 |
| Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs) .....   | 22 |
| Cajas Orgánicas Porosas (POCs) .....   | 26 |
| <b>Hipótesis</b> .....   | 29 |
| <b>Objetivos</b> .....   | 30 |
| Objetivo General .....   | 30 |
| Objetivos Específicos.....   | 30 |
| <b>Resultados y discusión</b> .....  | 31 |
| Capítulo 1. Adsorción de SO <sub>2</sub> en dos PCPs basados en cromo(III).....              | 31 |
| 1.1 Introducción .....   | 32 |
| 1.2 Estudios de adsorción de SO <sub>2</sub> .....   | 34 |
| 1.3 Estudios de adsorción de SO <sub>2</sub> en presencia de agua.....                       | 39 |
| 1.4 Estudios de espectroscopia de infrarrojo <i>in situ</i> .....                            | 40 |
| Capítulo 2. Adsorción de SO <sub>2</sub> en un PCP basado en magnesio(II).....               | 44 |
| 2.1 Introducción .....   | 45 |
| 2.2 Análisis de adsorción de SO <sub>2</sub> .....   | 47 |
| 2.3 Análisis de adsorción de SO <sub>2</sub> en presencia de agua.....                       | 50 |
| 2.4 Estudios de espectroscopia de infrarrojo <i>in situ</i> .....                            | 53 |
| 2.5 Estudios de fluorescencia .....  | 55 |
| 2.6 Análisis adicionales.....  | 57 |
| Capítulo 3. Adsorción de SO <sub>2</sub> dentro de tres cajas orgánicas porosas (POCs) ..... | 58 |
| 3.1 Introducción .....   | 59 |
| 3.2 Estudios de adsorción de SO <sub>2</sub> .....   | 61 |
| 3.3 Estudios de espectroscopia de IR.....  | 67 |
| 3.4 Análisis adicionales.....  | 71 |
| <b>Resumen General</b> .....   | 72 |
| <b>Conclusiones generales</b> .....  | 74 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Sección experimental</b> .....   | 76 |
| Materiales y métodos .....  | 76 |
| Síntesis de materiales porosos.....   | 76 |
| Síntesis de PCPs.....   | 76 |
| Síntesis de POCs .....  | 77 |
| Experimentos con SO <sub>2</sub> húmedo (SO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O) ..... | 79 |
| Espectroscopia de infrarrojo.....   | 80 |
| Espectroscopia de fluorescencia.....  | 80 |
| Espectroscopia de absorción UV-Vis .....  | 80 |
| Análisis térmicos .....   | 80 |
| Difracción de rayos-X de polvos.....  | 80 |
| Isotermas de adsorción de SO <sub>2</sub> .....                                   | 81 |
| Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> .....                                    | 81 |
| Resonancia magnética nuclear en disolución.....                                   | 82 |
| Resonancia magnética nuclear en estado sólido.....                                | 82 |
| <b>Anexos</b> .....   | 83 |
| I. Captura de SO <sub>2</sub> en diversos materiales porosos .....                | 83 |
| II. Determinación del calor isostérico de adsorción de SO <sub>2</sub> .....      | 85 |
| III. Cálculos computacionales .....   | 90 |
| Mg <sub>2</sub> (dobpdc) .....  | 90 |
| Cajas Orgánicas Porosas .....   | 93 |
| IV. Resonancia Magnética Nuclear .....  | 95 |
| Espectros de <sup>1</sup> H en disolución .....                                   | 95 |
| Espectros de <sup>13</sup> C CP-MAS en el estado sólido.....                      | 96 |
| <b>Publicaciones</b> .....  | 99 |

## Abreviaturas y acrónimos

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| °                              | Grados  |
| °C                             | Grados Celsius  |
| μ-                             | Ligante puente  |
| <sup>13</sup> C                | Carbono-13  |
| <sup>1</sup> H                 | Hidrógeno   |
| 2D                             | Bidimensional   |
| 3D                             | Tridimensional  |
| Å                              | Angstroms   |
| ACS                            | Sociedad Americana de Química                                 |
| BDC                            | Ácido 1,4-dicarboxílico benzoico                              |
| BDC-4F                         | Ácido-2,3,5,6 tetrafluoro tereftálico                         |
| BE                             | Energía de enlace   |
| BET                            | Brunauer-Emmett-Teller  |
| Br <sub>2</sub>                | Bromo molecular   |
| CDCl <sub>3</sub>              | Cloroformo deuterado  |
| CHCl <sub>3</sub>              | Cloroformo deuterado  |
| cm <sup>-1</sup>               | Longitud de onda  |
| cm <sup>3</sup>                | Centímetros cúbicos   |
| CO                             | Monóxido de carbono   |
| CO <sub>2</sub>                | Dioxido de carbono  |
| COFs                           | Covalent Organic frameworks                                   |
| CP-MAS                         | Cross-Polarization Magic-Angle-Spinning                       |
| CSD                            | Cambridge Structural Database                                 |
| CUMs                           | Sitios metálicos coordinativamente insaturados                |
| D                              | Debye   |
| D <sub>2</sub>                 | Deuterio  |
| DEPTQ                          | Mejoramiento sin distorsión por transferencia de polarización |
| DFT                            | Density functional theory                                     |
| DMF                            | Dimetilformamida  |
| dobpdc                         | 4,4'-dihidroxi-(1,1'-difenil)-3,3'-dicarboxilato              |
| DRIFT                          | Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy   |
| DSLFL                          | Ajuste de Freundlich-Langmuir de doble sitio                  |
| FGD                            | Flue gas desulfurization                                      |
| FT                             | Formaldehyde tied   |
| g                              | Gramos  |
| GCMC                           | Grand Canonical Monte Carlo                                   |
| h                              | Horas   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> | Ácido sulfuroso   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Ácido sulfurico   |
| HCl                            | Ácido clorhidrico   |
| IIs                            | Líquidos ionicos  |

|                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| <b>IR</b>                           | Infrarrojo                                     |
| <b>IUPAC</b>                        | Unión Internacional de Química Pura y Aplicada |
| <b>K</b>                            | Kelvin   |
| <b>kHz</b>                          | Kilohertz                                      |
| <b>Hz</b>                           | Hertz  |
| <b>kJ</b>                           | Kilojoules                                     |
| <b>kV</b>                           | Kilovoltio                                     |
| <b>M</b>                            | Molaridad                                      |
| <b>mA</b>                           | Miliamperio                                    |
| <b>max</b>                          | Máxima   |
| <b>MeOH</b>                         | Metanol  |
| <b>MFM</b>                          | Manchester Framework Material                  |
| <b>mg</b>                           | Miligramos                                     |
| <b>MIL</b>                          | Material Institute Lavoisier                   |
| <b>min</b>                          | Minutos  |
| <b>min.</b>                         | Mínimo   |
| <b>mL</b>                           | Mililitros                                     |
| <b>mmol</b>                         | Milimol  |
| <b>MOCs</b>                         | Metal organic cages                            |
| <b>MOFs</b>                         | Metal organic frameworks                       |
| <b>mol</b>                          | Mol  |
| <b>ms</b>                           | Milisegundo                                    |
| <b>Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub></b> | Sulfito de sodio                               |
| <b>NaBH<sub>4</sub></b>             | Borohidruro de sodio                           |
| <b>NaOH</b>                         | Hidroxido de sodio                             |
| <b>NH<sub>3</sub></b>               | Amoniac  |
| <b>nm</b>                           | Nanometros                                     |
| <b>No.</b>                          | Número   |
| <b>NO<sub>x</sub></b>               | Oxidos de nitrogeno                            |
| <b>OMS</b>                          | Organización mundial de la salud               |
| <b>PCPs</b>                         | Polímero de coordinación poroso                |
| <b>PM</b>                           | Particulate matter (materia particulada)       |
| <b>PMIs</b>                         | Polímeros con microporosidad intrínseca        |
| <b>POCs</b>                         | Cajas orgánicas porosas                        |
| <b>ppb</b>                          | Partes por billon                              |
| <b>ppm</b>                          | Partes por millon                              |
| <b>PTFE</b>                         | Politetrafluoroetileno                         |
| <b>Q<sub>st</sub></b>               | Calor isostérico de adsorción                  |
| <b>r</b>                            | Distancia entre dos átomos                     |
| <b>RMN</b>                          | Resonancia magnética nuclear                   |
| <b>s</b>                            | Segundos                                       |
| <b>SBU</b>                          | Unidad de construcción secundaria              |
| <b>SO<sub>2</sub></b>               | Dioxido de azufre                              |
| <b>SO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>  | Ion sulfito                                    |
| <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>  | Ion sulfato                                    |

|                       |                                |
|-----------------------|--------------------------------|
| <b>ST</b>             | Supertetraedro                 |
| <b>T<sup>a</sup></b>  | Temperatura de regeneración    |
| <b>TFB</b>            | Triformilbenceno               |
| <b>TGA</b>            | Thermal Gravimetric Analysis   |
| <b>TMS</b>            | Tetrametilsilano               |
| <b>UV</b>             | Ultravioleta                   |
| <b>Vis</b>            | Visible                        |
| <b>η</b>              | Hapticidad                     |
| <b>λ<sub>ex</sub></b> | Longitud de onda de excitación |
| <b>v<sub>1</sub></b>  | Estiramiento simétrico         |
| <b>v<sub>2</sub></b>  | Estiramiento asimétrico        |
| <b>v<sub>3</sub></b>  | Movimiento de flexión          |

## Resumen

Los materiales porosos son conocidos desde hace al menos 250 años con el descubrimiento de las zeolitas naturales, al igual que con el carbón activado, conocido desde 1901. Desde entonces, la investigación sobre materiales porosos ha dado como resultado la creación de materiales interesantes de composición, porosidad y aplicaciones diversas. Estos materiales pueden clasificarse en función de su estructura como inorgánicos porosos, orgánicos porosos y materiales híbridos porosos. Con el gradual incremento en la contaminación ambiental, especialmente la contaminación del aire, el uso de materiales porosos en la captura de gases contaminantes como el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  ha sido un tema importante en las últimas décadas.

Los Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs) y las Cajas Orgánicas Porosas (POCs) son dos tipos de materiales muy versátiles, desarrollados para aplicaciones específicas. Entre estas aplicaciones se encuentra la adsorción y separación de gases, ya que pueden alcanzar áreas superficiales elevadas, gran volumen de poro y tamaño de poro modificable de acuerdo con las características químicas del gas.

De manera general, en el presente trabajo se evalúan seis diferentes tipos de materiales porosos para la adsorción de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ). El primer Capítulo «*Adsorción de  $\text{SO}_2$  en dos PCPs basados en cromo(III)*» aborda los resultados correspondientes a la captura de  $\text{SO}_2$  en los materiales MIL-101(Cr) y MIL-101(Cr) 4F(1%). Posteriormente, en el segundo Capítulo «*Adsorción de  $\text{SO}_2$  en un PCP basado en magnesio(II)*» se centra en los resultados obtenidos para el material  $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$ . Finalmente, el tercer Capítulo «*Adsorción de  $\text{SO}_2$  dentro de tres cajas orgánicas porosas (POCs)*», está enfocado en el comportamiento de las cajas CC3, RCC3 y 6FT-RCC3 frente al  $\text{SO}_2$ . Así, fue posible determinar la captura de  $\text{SO}_2$  de cada material a 298 K y hasta 1 bar de presión de  $\text{SO}_2$ , evaluando la estabilidad estructural de cada uno de ellos bajo condiciones de humedad y caracterizándolos mediante diversas técnicas espectroscópicas.

La presente contribución científica tiene como objetivo proporcionar una referencia útil en el campo de la captura de  $\text{SO}_2$  en materiales porosos tipo PCPs y POCs, haciendo hincapié en su estructura y en el papel que desempeñan los grupos funcionales que los conforman para mejorar la captura de  $\text{SO}_2$ . Esperamos animar a más grupos de investigación a explorar las apasionantes fronteras de la química de materiales enfocadas en aplicaciones de remediación medioambiental.

## Abstract

Porous materials have been known for at least 250 years with the discovery of natural zeolites, as well as activated carbon, which has been known since 1901. Since then, research on porous materials has resulted in the creation of interesting materials of diverse composition, porosity, and applications. They can be classified according to their structure as inorganic porous materials, organic porous materials, and hybrid porous materials. The use of porous materials in the capture of pollutant gases such as CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> has been an important topic in recent decades.

Porous Coordination Polymers (PCPs) and Porous Organic Boxes (POCs) are two very versatile types of porous materials, developed for specific applications. Among these applications is the adsorption and separation of gases, as they can achieve high surface areas, large pore volume and pore size modifiable according to the chemical characteristics of the gas.

In general, six different types of porous materials for the adsorption of sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>) are evaluated in this work. The first Chapter "*SO<sub>2</sub> adsorption on two chromium(III)-based PCPs*" describes the results corresponding to the SO<sub>2</sub> capture on MIL-101(Cr) and MIL-101(Cr) 4F(1%) materials. Subsequently, the second Chapter "*SO<sub>2</sub> adsorption on a magnesium(II)-based PCP*" is focus on the results obtained for the Mg<sub>2</sub>(dobpdc) material. Finally, the third chapter "*SO<sub>2</sub> adsorption within three Porous Organic Cages (POCs)*" will focused on the CC3, RCC3 and 6FT-RCC3 boxes. It was possible to determine the SO<sub>2</sub> uptake of each material at 298 K and up to 1 bar SO<sub>2</sub> pressure, evaluating the structural stability of each of them under humid conditions and characterised by different spectroscopic techniques.

This scientific contribution aims to provide a useful reference in the field of SO<sub>2</sub> capture in porous materials such as PCPs and POCs, with emphasis on their structure and the role of their functional groups in enhancing SO<sub>2</sub> capture. We hope to encourage more research groups to explore the exciting frontiers of materials chemistry focused on environmental remediation applications.

## Introducción

La emisión de gases contaminantes a la atmosfera a partir de fuentes antropogénicas ha ido en aumento debido a los requerimientos energéticos de las sociedades modernas. Esta emisión se compone de diversos gases, entre los que se encuentran los contaminantes primarios: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y amoniaco (NH<sub>3</sub>). El impacto negativo que estos gases tienen en la calidad del aire es conocido desde hace al menos 1000 años.<sup>1</sup> Sin embargo, sus efectos a escala global reflejados principalmente en zonas altamente pobladas y con una gran actividad industrial siguen siendo estudiados.<sup>2</sup>

Dentro de los gases contaminantes más importantes se encuentra el SO<sub>2</sub> que, junto con los NO<sub>x</sub>, es uno de los precursores de contaminantes secundarios como las partículas (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2,5</sub>), cuya exposición a corto plazo aumenta el riesgo de sufrir daños respiratorios crónicos,<sup>3</sup> así como depresión y ansiedad.<sup>4</sup> De hecho, la Organización Mundial de la Salud (OMS) considera a la contaminación atmosférica como el mayor riesgo medioambiental para la salud humana en todo el mundo, debido a que casi toda la población mundial (99 %) respira aire que contiene niveles altos de contaminantes, siendo responsable de una de cada ocho muertes prematuras a nivel mundial (aproximadamente 7 millones de muertes anuales).<sup>5</sup>

Uno de los principales problemas con la emisión de SO<sub>2</sub> es que tiene un tiempo de vida medio alto en la atmosfera y, dependiendo de las condiciones climáticas, se puede dispersar más allá del país o región que lo genera.<sup>6</sup> Durante el último siglo la liberación de elevadas cantidades de SO<sub>2</sub> por actividades humanas causó graves daños al medio ambiente y, por ende, a la salud humana.<sup>7</sup> Por ejemplo, casos como la gran niebla de Londres ocurrido en 1952 (con un exceso de muertes estimado en

---

<sup>1</sup> B. J. Finlayson-Pitts, *Faraday Discuss.*, 2017, **200**, 11.

<sup>2</sup> R. Naidu, B. Biswas, I. R. Willett, J. Cribb, B. K. Singh, C. P. Nathanail, F. Coulon, K. T. Semple, K. C. Jones, A. Barclay, R. J. Aitken, *Environ. Int.*, 2021, **156**, 106616.

<sup>3</sup> J. Saravia, G. I. Lee, S. Lomnicki, B. Dellinger, and S. A. Cormier, *J. Biochem. Mol. Toxicol.* 2013, **27**, 56.

<sup>4</sup> W. Shi, T. Li, Y. Zhang, Q. Sun, C. Chen, J. Wang, J. Fang, F. Zhao, P. Du, X. Shi. *Environ. Sci. Technol.* 2020, **54**, 16006.

<sup>5</sup> WHO global air quality guidelines. *Particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide*. Genova: World Health Organization; **2021**. Licencia: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.

<sup>6</sup> K. Zhang, X. Wang, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2021, **18**, 6552.

<sup>7</sup> D. Fowler, P. Brimblecombe, J. Burrows, M. R. Heal, P. Grennfelt, D. S. Stevenson, A. Jowett, E. Nemitz, M. Coyle, X. Liu, Y. Chang, G. W. Fuller, M. A. Sutton, Z. Klimont, M. H. Unsworth, M. Vieno, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2020, **378**, 20190314.



12.000),<sup>8</sup> o los episodios de lluvia ácida ocurridos en Europa y descritos por S. Oden en la década de 1960<sup>9</sup> iniciaron el camino para implementar esfuerzos globales en el control, limitación y disminución de emisiones antropogénicas de SO<sub>2</sub> a la atmósfera. Como consecuencia, en la década de 1980 se registró su nivel máximo en las regiones de Europa y Norteamérica, con un descenso gradual en los años siguientes.<sup>10</sup> Asimismo, las emisiones totales de SO<sub>2</sub> se redujeron considerablemente en los últimos tres años debido a la limitación del movimiento humano y las actividades fabriles durante la pandemia de Covid-19.<sup>11, 12, 13</sup> No obstante, el consumo total de carbón, gas natural y petróleo para cubrir necesidades energéticas sigue representando más del 60 % en varios países, por lo que, de manera general, las emisiones de SO<sub>2</sub> han mantenido una tendencia creciente durante el siglo XXI en regiones industrializadas.<sup>14</sup>

Específicamente, las operaciones de exploración y producción de petróleo y gas en México siguen teniendo un impacto negativo en la calidad del aire y deposición atmosférica ácida.<sup>15, 16</sup> Dentro de las actividades que más producen SO<sub>2</sub> de forma antropogénica en México se encuentran: la fundición (metalurgia extractiva), centrales eléctricas (carbón), petróleo y gas natural, así como de manera natural las actividades volcánicas.<sup>17</sup> En el mapa de la Figura 1a se observan las regiones que más contaminación de SO<sub>2</sub> presentaron y la gráfica del aporte que cada sector industrial tuvo a lo largo de 16 años (de 2005 a 2021). También, es posible observar el decremento de la emisión de SO<sub>2</sub> a partir del 2020 (Figura 1b, línea punteada).

Así pues, mientras las principales fuentes energéticas y materias primas continúen siendo combustibles fósiles, es fundamental el desarrollo de tecnologías capaces de capturar, almacenar, transformar y transportar el SO<sub>2</sub> de manera más eficaz, lo que representa un reto imperante en el campo de la Ciencia de Materiales. Una nueva

---

<sup>8</sup> M. L. Bell, D. L. Davis, *Environ. Health Perspect.*, 2001, **109**, 389.

<sup>9</sup> S. Odén, *Water, Air, and Soil Pollution*, 1976, **6**, 137.

<sup>10</sup> J. Liu, D. Tong, Y. Zheng, J. Cheng, X. Qin, Q. Shi, L. Yan, Y. Lei, Q. Zhang, *Atmos. Chem. Phys.*, 2021, **21**, 1627.

<sup>11</sup> I. Y. Hernández-Paniagua, S. I. Valdez, V. Almanza, C. Rivera-Cárdenas, M. Grutter, W. Stremme, A. García-Reynoso, L. G. Ruiz-Suárez, *Front. Public Health*, 2021, **9**, 642630.

<sup>12</sup> M. Filonchik, V. Hurynovich, H. Yan, A. Gusev, N. Shpilevskaya, *Aerosol Air Qual. Res.* 2020, **20**, 1530.

<sup>13</sup> A. Otmani, A. Benchrif, M. Tahri, M. Bounakhla, E. M. Chakir, M. E. Bouch, M. Krombi, *Sci. Total Environ.* 2020, **735**, 139541.

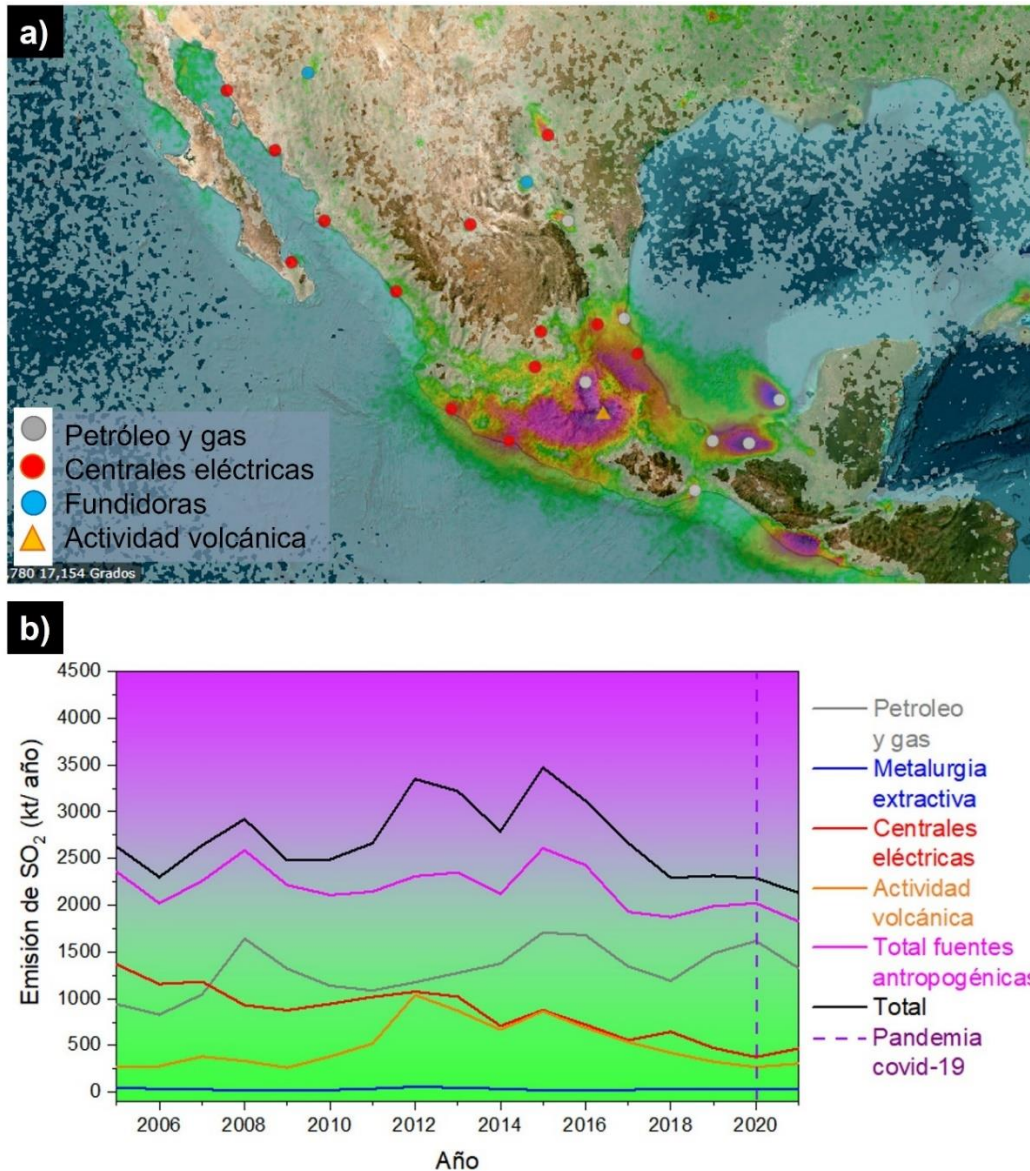
<sup>14</sup> Y. Hu, L. Peng, X. Li, X. Yao, H. Lin, T. Chi, *Energy*, 2018, **147**, 1177.

<sup>15</sup> E. McDonald-Buller, G. McGaughey, J. Grant, T. Shah, Y. Kimura, G. Yarwood, *Atmosphere*, 2021, **12**, 1696.

<sup>16</sup> R. Sosa E., E. Vega, A. Wellens, M. Jaimes, G. Fuentes G., E. Granados H., A. L. Alarcón J., M. del C. Torres B., P. Sánchez, A., S. Rosas A., E. Mateos D., *J Air Waste Manag. Assoc.*, 2020, **70**, 1043.

<sup>17</sup> Dahiya, S., Anhäuser, A., Farrow, A., Thieriot, H., Kumar, A., & Myllyvirta, L. *Global SO<sub>2</sub> emission hotspot database*. Delhi: Center for Research on Energy and Clean Air & Greenpeace India. 48 pp. Octubre 2020.

propuesta para capturar  $\text{SO}_2$  es el uso de materiales porosos con funcionalidad química y dimensiones de poro específicas. Materiales como los polímeros de coordinación porosos (PCPs), cajas metal-orgánicas (MOCs) o las cajas orgánicas porosas (POCs) son algunas alternativas a los materiales clásicos, exploradas en años recientes para este fin.



**Figura 1.** a) Mapa de las principales regiones de México que presentan concentraciones elevadas de  $\text{SO}_2$ . b) Contribuciones de los principales sectores industriales y fuentes naturales (actividad volcánica) a las emisiones totales de  $\text{SO}_2$  en México de 2005 a 2021. Fuente de datos: NASA MEaSUREs.<sup>18</sup>

<sup>18</sup> V. Fioletov, C. McLinden, N. Krotkov, C. Li, P. Leonard, J. Joiner, S. Carn (2019), *Multi-Satellite Air Quality Sulfur Dioxide ( $\text{SO}_2$ ) Database Long-Term L4 Global V1*, Ed. P. Leonard, Greenbelt, MD, USA, Goddard Earth Science Data and Information Services Center (GES DISC), Acceso: [octubre 2022], 10.5067/MEASURES/SO2/DATA403.

## Antecedentes

### Una mirada a la molécula de SO<sub>2</sub>

El dióxido de azufre es un gas incoloro, de olor irritante y altamente tóxico para los humanos al ser inhalado mediante el sistema respiratorio, causando deterioro pulmonar y dificultades respiratorias. En concentraciones elevadas (100 ppm) puede ser mortal,<sup>19</sup> por lo que la concentración máxima permitida de exposición diaria es de 75 ppb y 0.5 ppm durante tres horas, que no debe superarse más de una vez al año.<sup>20</sup> Una vez en la atmósfera, el SO<sub>2</sub> puede ser oxidado a SO<sub>3</sub> el cual reacciona con agua para formar ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), provocando la lluvia ácida.

El SO<sub>2</sub> es una molécula triatómica, con simetría C<sub>2v</sub> que posee dobles enlaces en su estructura, con distancias S–O de 1.432 Å, ángulo de enlace θ(OSO) de 119.5° y un momento dipolar de 1.63 D.<sup>21</sup> Puede interactuar con grupos funcionales de diferente naturaleza química dependiendo de la superficie con la que entra en contacto. El átomo central de azufre puede actuar como un ácido de Lewis, mientras que los átomos de oxígeno como bases de Lewis, formando una gran variedad de interacciones. Así, se ha descrito en la literatura la formación de diversas especies con el SO<sub>2</sub>: desde enlaces no covalentes, como los puentes de hidrógeno fuertes (OS–O...H–X, donde X = N, O, S, o carbenos), o débiles (OS–O...H–C o O<sub>2</sub>S...H–X, donde X = N, C) dependiendo del donador del enlace de hidrógeno (véase Figura 2a);<sup>22</sup> seguido de enlaces covalentes como los aductos X→SO<sub>2</sub>, donde X = O, N, P (Figura 2b);<sup>23</sup> hasta enlaces de coordinación con centros metálicos, en donde el SO<sub>2</sub> se coordina dependiendo de la naturaleza del metal, de este modo, si es un metal de transición rico en electrones se coordina por medio del azufre (η<sup>1</sup>-SO<sub>2</sub> plano o piramidal), si es un metal duro se coordina por medio del oxígeno o la combinación de ambos modos de coordinación (η<sup>2</sup>-O, S)<sup>24</sup>, véase Figura 2c.

---

<sup>19</sup> Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1998. *Toxicological profile for sulfur dioxide*. U.S. Department of Health & Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA.

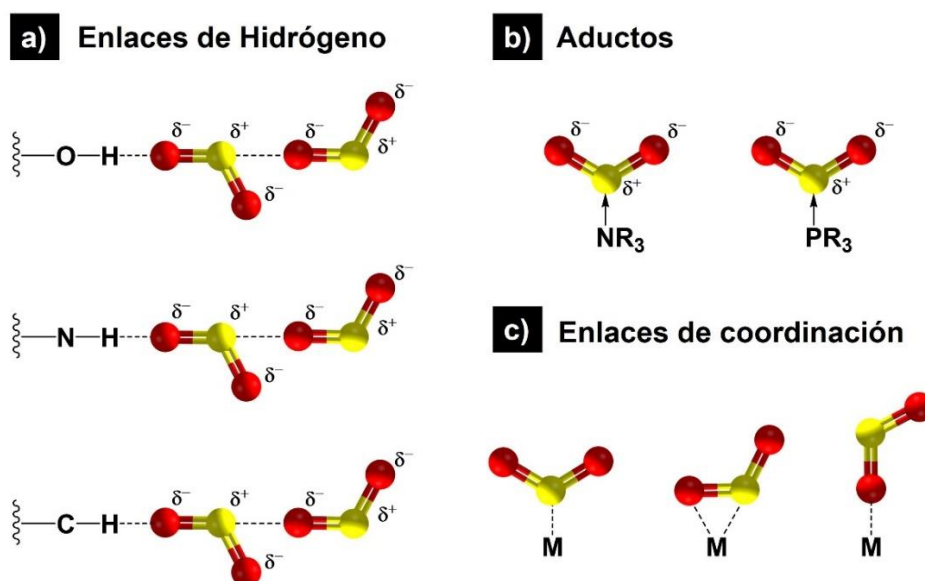
<sup>20</sup> U.S. Environmental Protection Agency (EPA). *Risk and Exposure Assessment for the Review of the Primary National Ambient Air Quality Standard for Sulfur Oxides*. Research Triangle Park, NC, 2018. EPA-452/R-18-003.

<sup>21</sup> a) T. P. Cunningham, D. L. Cooper, J. Gerratt, P. B. Karadakov, M. Raimondi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, **93**, 2247. b) G. H. Purser, *J. Chem. Educ.* 1999, **76**, 1013.

<sup>22</sup> R. Logdi, A. Bag, A. K. Tiwari, *J. Phys. Chem. A* 2021, **125**, 5718.

<sup>23</sup> H. Woolven, C. González-Rodríguez, I. Marco, A. L. Thompson, M. C. Willis, *Org. Lett.* 2011, **13**, 4876.

<sup>24</sup> W. A. Schenk, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1987, **26**, 98.



**Figura 2.** Tipos de interacciones formadas entre el SO<sub>2</sub> y diferentes especies químicas como: a) donadores de enlace de hidrógeno (fuertes y débiles), b) aminas o fosfinas, y c) metales de transición. Código de colores: oxígeno, rojo; azufre, amarillo.<sup>25</sup>

### Breve descripción de la captura de SO<sub>2</sub>

La gran versatilidad en los modos de interacción del SO<sub>2</sub> permitieron desarrollar tecnologías que utilizan diferentes compuestos químicos para su captura. Dentro de estas técnicas destacan los procesos de desulfuración de efluentes industriales (FGD, por sus siglas en inglés) que se clasifican en dos grandes grupos dependiendo del tratamiento que se da al adsorbente una vez que ha absorbido el SO<sub>2</sub><sup>26</sup>:

- Tecnologías de un solo paso: el adsorbente usado se elimina como residuo o se utiliza como subproducto. Destacan los métodos que utilizan lavados con agua de mar, amoníaco, carbonato de calcio, magnesio o sodio, entre otros.
- Tecnologías regenerables: el SO<sub>2</sub> se libera del adsorbente durante su regeneración, y el SO<sub>2</sub> puede procesarse posteriormente mediante tratamientos térmicos o químicos para obtener ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), azufre elemental (S) o SO<sub>2</sub> líquido. En este caso, se utilizan compuestos como las aminas, solventes eutécticos, el sulfito de sodio, óxidos metálicos, carbonato de magnesio, carbón activado, líquidos iónicos, zeolitas, entre otros.

<sup>25</sup> N. K. Gupta, A. López-Olvera, E. González-Zamora, E. Martínez-Ahumada, I. A. Ibarra, *ChemPlusChem* 2022, **87**, e202200006.

<sup>26</sup> R. K. Srivastava, W. Jozewicz, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 2001, **51**, 1676.

Además, estas tecnologías se pueden clasificar dependiendo de la fase en la que se encuentran, existiendo procesos de lavado en húmedo (del inglés wet scrubbing) y en seco (dry scrubbing). El costo de operación y mantenimiento de cada una de las tecnologías sigue la tendencia: lavado en seco < semiseco < húmedo o mojado < regenerativas.<sup>27</sup> El alto costo de las tecnologías húmedas se debe principalmente a que se requieren grandes cantidades de agua durante el proceso de desulfuración, por lo que se generan residuos que deben tratarse adecuadamente.

Por otro lado, el costo elevado de las tecnologías regenerativas (húmedas o en seco) se debe a que se requiere una unidad de regeneración adicional, además de que los compuestos utilizados suelen ser de mayor costo que los tradicionales.

El mecanismo principal para la remoción de SO<sub>2</sub> dependerá del absorbente/adsorbente utilizado, aunque es más frecuente que se lleve a cabo por medio de absorción (física o química). Por ejemplo, las aminas terciarias remueven el SO<sub>2</sub> formando aductos no covalentes (Figura 2b),<sup>28</sup> pero el uso de óxidos metálicos promueve la formación de especies oxidadas del SO<sub>2</sub> (SO<sub>3</sub><sup>-2</sup> y SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>). En general, el uso de estos compuestos en los procesos FGD tiene grandes desventajas, como la baja captura de SO<sub>2</sub>, la corrosión de tuberías, la generación de desechos no útiles, además de un alto costo de implementación y recuperación. En la Tabla 1 se muestran diversos materiales orgánicos e inorgánicos que se han estudiados y utilizado de manera comercial para este fin.

En suma, la búsqueda de materiales que permitan una remoción eficiente de SO<sub>2</sub>, con facilidad de regeneración y evitando la formación de residuos ha sido un reto importante para comunidad científica y la industria química. Más aún, hoy en día es prioridad que las tecnologías de desulfuración utilicen materiales que funcionen en procesos en seco, que sean reutilizables, y con una buena captura de SO<sub>2</sub> a bajas concentraciones de éste. Como alternativa, nuevos sólidos porosos que han entrado a la escena en las pasadas dos décadas están siendo investigados para la separación y captura de gases contaminantes, incluido el SO<sub>2</sub>. Y si bien las zeolitas han sido precursoras en este campo, sólidos de nueva generación con funcionalidad química y dimensiones de poro específicas y modulables como los PCPs,<sup>29</sup> las cajas metal-orgánicas (MOCs)<sup>30</sup> y POCs<sup>31</sup> han mostrado resultados prometedores.

---

<sup>27</sup> M. A. Hanif, N. Ibrahim, A. A. Jalil, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2020, **27**, 27515.

<sup>28</sup> R. Tailor, M. Abboud, A. Sayari, *Environ. Sci. Technol.* 2014, **48**, 2025.

<sup>29</sup> E. Martínez-Ahumada, A. López-Olvera, V. Jancik, J. E. Sánchez-Bautista, E. González-Zamora, V. Martis, D. R. Williams, I. A. Ibarra, *Organometallics* 2020, **39**, 883.

<sup>30</sup> E. G. Percástegui, *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 5055.

<sup>31</sup> T. Kunde, T. Pausch, B. M. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* 2021, **43**, 5844.

**Tabla 1.** Comparación de los principales adsorbentes analizados para la captura de SO<sub>2</sub>.<sup>27</sup>

| Material/<br>Tecnología   | T <sup>a</sup> (K)                           | Ventajas   | Desventajas   |
|---|--|--|---|
| Óxidos metálicos <sup>32/</sup><br>Húmedo y seco                | 753-1243                                     | Bajo costo <sup>b</sup><br>Fácil regeneración<br>Selectividad<br>Alta captura  | Alta temperatura<br>Alto costo de operación<br>Oxidación de SO <sub>2</sub> <sup>c</sup>                                    |
| Zeolitas <sup>33</sup><br>Seco regenerable                      | 298-498                                      | Gran área superficial<br>Estabilidad térmica<br>Bajo costo   | Baja capacidad de<br>captura<br>Oxidación de SO <sub>2</sub> <sup>c</sup><br>Baja capacidad de<br>regeneración <sup>d</sup> |
| Carbón activado<br>(AC) <sup>34</sup><br>Seco regenerable       | 423-773                                      | Bajo costo<br>Gran área superficial<br>Buena distribución de<br>porosidad<br>Facilidad de modificarse                          | No escalable,<br>baja captura de SO <sub>2</sub><br>baja selectividad<br>quimisorción                                       |
| Sílica mesoporosa<br>(MS) <sup>35</sup><br>Seco                 | 393-403 <sup>e</sup><br>553-953 <sup>f</sup> | Gran área superficial<br>Variedad de morfologías<br>Estabilidad térmica,<br>hidrotermal y mecánica<br>Facilidad de modificarse | Baja capacidad de<br>adsorción<br>Alta temperatura de<br>operación<br>Baja regenerabilidad                                  |
| Líquidos iónicos<br>(ILs) <sup>36</sup><br>Húmeda regenerable   | 333-373                                      | Alta estabilidad térmica y<br>química<br>Diversidad de cationes y<br>aniones<br>Capacidad de<br>regeneración                   | Síntesis largas, difícil<br>escalabilidad<br>altos costos<br>Limitación en<br>reciclabilidad<br>Baja biodegradabilidad      |
| Aminas <sup>28</sup><br>Húmedo y seco <sup>g</sup>              | 353  | Alta eficiencia de captura<br>Regeneración completa<br>en aminas terciarias  | Intervalo de temperatura<br>de operación limitado<br>Corrosión de ductos<br>Alta energía de<br>regeneración <sup>h</sup>    |
| Ca(OH) <sub>2</sub> <sup>37</sup><br>semiseco no<br>regenerable | 393-1273 <sup>i</sup>                        | Formación de SO <sub>3</sub><br>Variabilidad en reactores<br>Alta captura de SO <sub>2</sub> <sup>j</sup>                      | Control de tamaño de<br>partícula<br>Formación de<br>subproductos no<br>reutilizables<br>altos costos                       |

<sup>a</sup> Temperatura de regeneración. <sup>b</sup> Depende del metal utilizado (e. g. MgO). <sup>c</sup> Formación de sulfatos (quimisorción). <sup>d</sup> Desorción de SO<sub>2</sub> incompleta. <sup>e</sup> Modificada con aminas. <sup>f</sup> Modificada con metales. <sup>g</sup> Menor capacidad de captura en seco. <sup>h</sup> Excepto las alquilanilinas. <sup>i</sup> Mg(OH)<sub>2</sub>. <sup>j</sup> Con aditivos.

<sup>32</sup> P. S. Lowell, K. Schwitzgebel, T. B. Parsons, K. J. Sladek, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1971, **10**, 384.

<sup>33</sup> A. Srinivasan, M. W. Grutzeck, *Environ. Sci. Technol.* 1999, **33**, 1464.

<sup>34</sup> A. A. Abdulrasheed, A. A. Jalil, S. Triwahyono, M. A. A. Zaini, Y. Gambo, M. Ibrahim, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2018, **94**, 1067.

<sup>35</sup> D. Dutta, S. Chatterjee, K. T. Pillai, P. K. Pujari, B. N. Ganguly, *Chem. Phys.* 2005, **312**, 319.

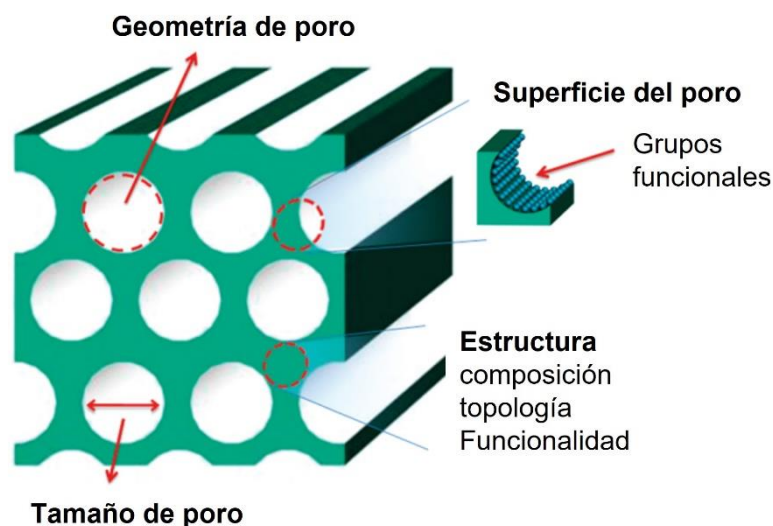
<sup>36</sup> S. Ren, Y. Hou, K. Zhang, W. Wu, *Green Energy Environ.* 2018, **3**, 179.

<sup>37</sup> E. J. Anthony, E. M. Bulewicz, L. Jia, *Prog. Energy Combust. Sci.* 2007, **33**, 171.

## Materiales Porosos a medida

La necesidad de materiales porosos para su uso en diversas aplicaciones, como la adsorción, catálisis, nanotecnología, biomedicina, entre otras, ha sido de gran interés para la comunidad científica en los últimos 30 años. El interés por ellos se debe principalmente a que las moléculas o átomos con los que entra en contacto pueden interactuar en todo el material y no solo en la superficie, como ocurre con materiales no porosos, y con ello el rendimiento de las reacciones llevadas a cabo en el material puede ser mayor.<sup>38</sup> El rendimiento de los materiales porosos en las aplicaciones mencionadas anteriormente depende en gran medida de la estructura interna de sus poros.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) define a los sólidos porosos como «un sólido con poros, *i. e.* cavidades, canales o intersticios, que son más profundos que anchos, siendo estos poros abiertos o cerrados».<sup>39</sup> Para comprender mejor los fenómenos que ocurren dentro de los poros es necesario clasificarlos dependiendo de la geometría del poro, el tamaño de poro y su estructura o naturaleza (*i. e.* composición, topología y funcionalidad), véase Figura 3. La primera clasificación se deriva de la forma que poseen los poros: si el poro está en contacto abierto o cerrado con el entorno del material, esto es, si el material está



**Figura 3.** Ilustración de la geometría de los poros, la superficie de los poros, el tamaño de los poros y la estructura de los polímeros porosos. Reproducido con permiso de la ACS. Copyright 2012.<sup>40</sup>

<sup>38</sup> H. M. Lal, A. Uthaman, S. Thomas, *Fundamentals of Porous Materials en Advanced Functional Porous Materials From Macro to Nano Scale Lengths*, Springer Nature, Suecia, 2022.

<sup>39</sup> J. Rouquerou, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* 1994, **66**, 1739.

<sup>40</sup> D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* 2012, **112**, 3959.

aislado de la capa exterior se denomina poro cerrado, mientras que si están conectados con la capa exterior o superficie del material será un poro abierto. Otra clasificación dada es por las dimensiones del poro: los materiales macroporosos tienen un tamaño mayor a 50 nm y pueden ser de estructura híbrida; los materiales mesoporosos están en un intervalo de 2.0 a 50 nm y normalmente son materiales inorgánicos; los materiales microporosos cuando el poro es menor a 2.0 nm, siendo materiales orgánicos los más comunes.<sup>41</sup>

Por último, la estructura del poro dependerá de la naturaleza de sus componentes, siendo posible la existencia de materiales puramente orgánicos, inorgánicos y materiales híbridos. De esta forma es posible clasificarlos por su grado de cristalinidad (orden de largo alcance) y la fuerza de sus enlaces intermoleculares, cada uno con ventajas y desventajas para una aplicación específica (ver Figura 4).<sup>42</sup> Por ejemplo, una de las ventajas de los materiales porosos cristalinos es que mantienen poros uniformes, siendo útiles en aplicaciones de separación de gases, mientras que los materiales porosos con poco orden de largo alcance (amorfos) son fácilmente procesables en disolución (buena solubilidad) y tienen mayor diversidad de tamaño de poro, dos características útiles en aplicaciones como catálisis heterogénea. Sin embargo, al no tener una distribución constante en su porosidad, se dificulta su estudio en aplicaciones de adsorción y separación de gases. Otro ejemplo importante son los materiales estables al agua y altamente cristalinos como las zeolitas, útiles para aplicaciones diversas como la ganadería en la oclusión de moléculas de esteroides en los alimentos destinados a las aves y ganado para consumo humano.<sup>43</sup>

Así, uno de los retos más importantes en la química de materiales es el desarrollar materiales porosos que tengan un uso real a nivel industrial. Para tal fin, es necesario optimizar la estructura del poro y el área superficial y con ello la estabilidad, cinética de adsorción, procesabilidad, propiedades mecánicas y térmicas, entre otras características.<sup>43</sup> El desarrollo de materiales porosos destinados a la captura y separación de gases tóxicos se ha convertido en un campo de investigación fructuoso en las últimas décadas a raíz de los problemas medioambientales que provocan algunos gases, como se describió en la sección anterior. Dentro de los materiales porosos más estudiados para este fin, se encuentran las zeolitas, el carbón activado, los óxidos metálicos porosos. Sin embargo, nuevas generaciones de materiales porosos han mostrado resultados prometedores para la captura de SO<sub>2</sub>, destacando los PCPs y las POCs que se describen a continuación.

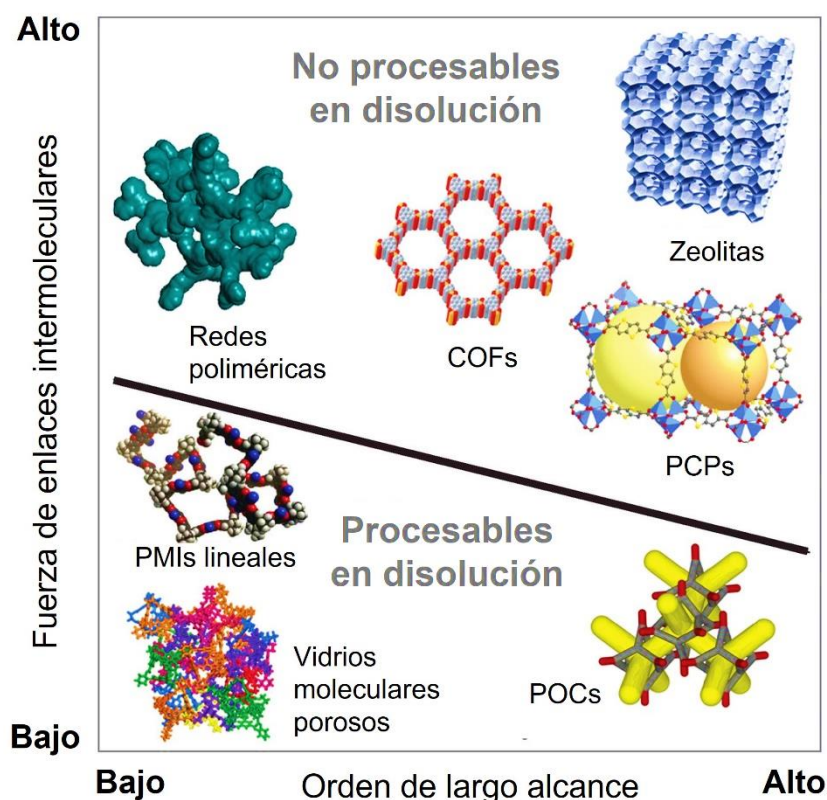
---

<sup>41</sup> B. D. Zdravkov, J. J. Čermák, M. Šefara, J. Janků, *Cent. Eur. J. Chem.* 2007, **5**, 385.

<sup>42</sup> A. G. Slater, A. I. Cooper, *Science*, 2015, **348**, aaa8075.

<sup>43</sup> Bosch, P., Olguín, M. T., Bulbulian, S. *Zeolitas naturales: características, propiedades y usos*. México: UNAM, 2011, 192 pp.





**Figura 4.** Clasificación funcional de los sólidos porosos por su orden de largo alcance y su fuerza de enlace intermolecular. Estos parámetros afectan la funcionalidad del sólido poroso. COFs = redes orgánicas covalentes. PMIs = polímeros con microporosidad intrínseca. Reproducido con permiso de Science. Copyright 2015.<sup>42</sup>

### Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs)

Los PCPs, también conocidos como MOFs (del nombre en inglés metal-organic frameworks), son un tipo de compuestos de coordinación extendidos, en dos o tres dimensiones, mediante la repetición de entidades de coordinación, que contienen poros potenciales.<sup>44</sup> Las entidades de coordinación están formadas por uno o varios átomos metálicos también conocido como nodo, clúster o unidad de construcción secundaria (SBU), al que se le une un conjunto de átomos o moléculas circundantes llamadas ligantes, de naturaleza orgánica y generalmente carboxilatos (Figura 5). Es importante resaltar que los PCPs se encuentran clasificados por la IUPAC como un tipo específico de polímero de coordinación el cual, dependiendo de la temperatura, presión o algún otro estímulo externo, puede presentar cambios en la porosidad y cristalinidad. A continuación, se dan las definiciones más importantes relacionadas con los PCPs:

<sup>44</sup> S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. García-Martínez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk. *Pure Appl. Chem.*, **2013**, 85, 1715.

- Compuesto de coordinación: se refiere a cualquier compuesto que contiene entidades de coordinación. Una entidad de coordinación es un ion metálico o una molécula neutra que está compuesta por un átomo central, usualmente un metal, al que se une un conjunto de átomos o grupo de átomos circundantes, denominados ligandos.<sup>45</sup>
- Red de coordinación: compuesto de coordinación que se extiende, a través de entidades de coordinación repetitivas, en una, dos o tres dimensiones.<sup>45</sup>
- Clúster: una serie de centros metálicos agrupados cerca unos de otros que pueden tener interacciones directas de enlace metálico o interacciones a través de un ligando puente, pero que no necesariamente se mantienen unidos por estas interacciones.<sup>45</sup>

Estos materiales fueron reportados por primera vez a finales de la década de los noventa por dos grupos de investigación. En 1997, S. Kitagawa y colaboradores describieron una serie de estructuras tridimensionales, sintetizada a partir de 4,4'-bipiridina y cobalto, níquel o zinc  $\{M_2[(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4] \text{XH}_2\text{O}\}_n$  (donde  $M = \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  o  $\text{Zn}^{2+}$ ), con microporos capaces de albergar pequeñas moléculas de gases.<sup>46</sup> Posteriormente, O. Yaghi y colaboradores reportaron en 1998 y 1999 los materiales MOF-2 y MOF-5, respectivamente.<sup>47, 48</sup> En la Figura 5 se muestra la estructura cristalina del MOF-2 sintetizado a partir del ligante orgánico  $\text{H}_2\text{BDC}$  y la sal inorgánica nitrato de zinc hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Esta PCP está construida con la SBU paleta de remo (en inglés paddle wheels units)  $\text{Zn}_2(-\text{COO})_4$ , en donde los átomos metálicos tienen una geometría de pirámide de base cuadrada con dos moléculas de agua coordinadas en la posición axial de cada átomo de Zn (Figura 5b). Cada SBU está conectada por medio del ligante bifuncional dicarboxilado, formando una red 2D que se extiende para generar canales con geometría cuadrada o trapezoidal, representada en la Figura 5c.

Los PCPs marcaron el desarrollo de una nueva generación de materiales porosos, debido a su naturaleza orgánica e inorgánica, la cantidad de PCPs que pueden formarse es alta con una variabilidad tanto en el ligante orgánico (que puede ser di, tri, tetra, etc., funcional), como en el centro metálico. Lo anterior se puede ver reflejado en

<sup>45</sup> M. W. G. de Bolster. *Pure Appl. Chem*, 1997, **69**, 1251.

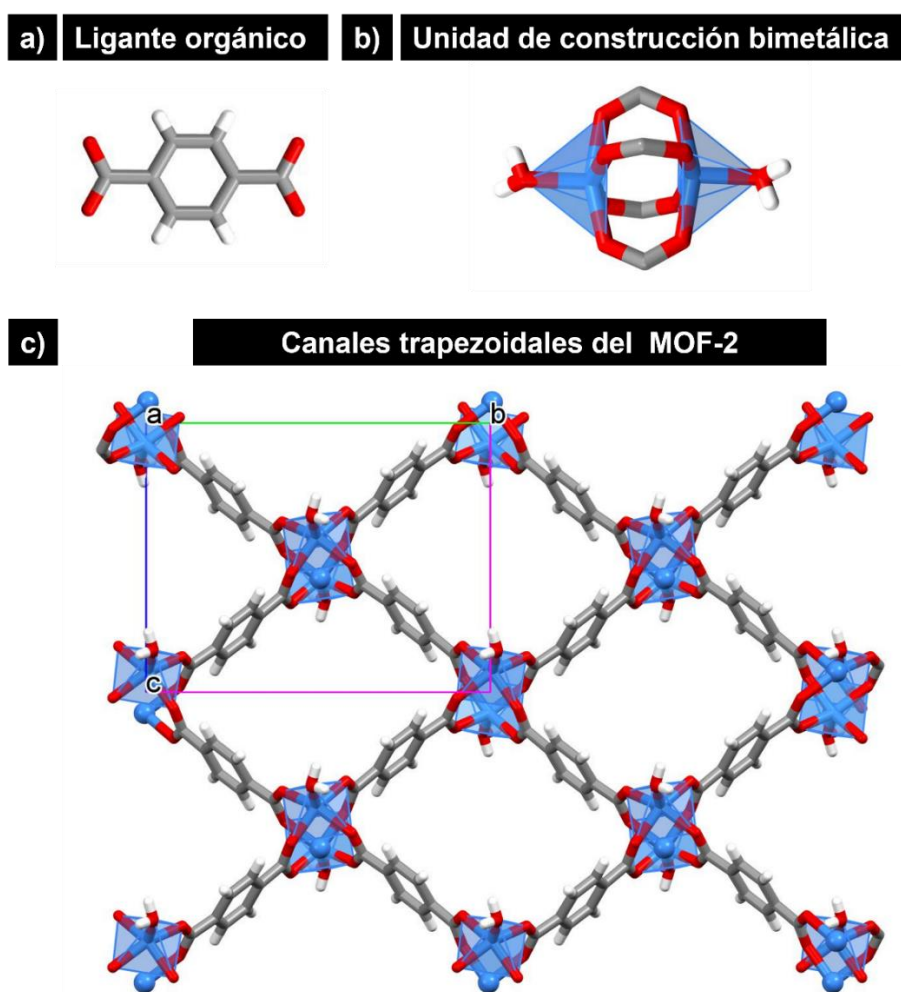
<sup>46</sup> M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, K. Seki *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1997, **36**, 1725.

<sup>47</sup> Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 8571.

<sup>48</sup> H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* 1999, **402**, 276.

la cantidad de PCPs que han sido reportados en la base de datos estructurales de Cambridge (CSD), sobrepasando las 100,000 estructuras cristalinas hasta 2017.<sup>49</sup>

Dentro de las características más atractivas de los PCPs se encuentra el área superficial que pueden alcanzar, en comparación con los materiales porosos clásicos, se pueden sintetizar PCPs ultraporosos o mesoporosos, con distribuciones de poro variable dependiendo del ligante orgánico que se utilice y los nodos que se formen. El registro con el área superficial más grande corresponde al material NU-109, con un área superficial reportada de  $\sim 7000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .<sup>50</sup>



**Figura 5.** Estructura cristalina de uno de los primeros PCP reportados, MOF-2: a) ligante orgánico ácido bencenodicarboxílico ( $\text{H}_2\text{BDC}$ ), b) SBU tipo paleta de remo  $\text{Zn}_2(-\text{COO})_4$  construida de dos átomos de Zn, cuatro diferentes grupos carboxilato y dos moléculas de agua, c) estructura cristalina vista a lo largo del eje cristalográfico a. Código de colores: C, gris; O, rojo; H, blanco; Zn, azul.

<sup>49</sup> P. Z. Moghadam, A. Li, S. B. Wiggin, A. Tao, A. G. P. Maloney, P. A. Wood, S. C. Ward, D. Fairen-Jimenez *Chem. Mater.* 2017, **29**, 2618.

<sup>50</sup> O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S.B. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 15016.

Asimismo, la superficie de los poros puede ser fácilmente modificada mediante reacciones pre o post sintéticas que involucran la adición de grupos funcionales al ligante orgánico, la creación de defectos dentro de la red cristalina o la formación de sitios metálicos coordinativamente insaturados (CUMSs por sus siglas en inglés) que actúan como sitios ácidos (ideales para aplicaciones en catálisis heterogénea).<sup>51</sup>

Estas características hacen a los PCPs candidatos viables para diversas aplicaciones como el almacenamiento y separación de gases,<sup>52</sup> sensores químicos,<sup>53</sup> liberación de fármacos,<sup>54</sup> recolección y tratamiento de aguas,<sup>55, 56</sup> entre otras. Sin embargo, dentro de sus desventajas se encuentra su poca o nula solubilidad, la síntesis previa del ligante (que en ocasiones involucra múltiples pasos), así como el bajo rendimiento de síntesis (en la mayoría de los casos) lo que ha dificultado su uso a gran escala.

Por lo que se refiere a la captura de SO<sub>2</sub>, desde 2012 se tienen registrados más de 100 PCPs (y compositos) que han sido estudiados para este fin (ver Tabla 4, Anexo I). Algunos de los PCPs que han reportado las capturas más altas (a 298 K y 1 bar de presión) y son estables después de la interacción con SO<sub>2</sub> son: CB6@MIL-101-CI,<sup>57</sup> NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al),<sup>58</sup> MFM-170,<sup>59</sup> MFM-190(F) y MFM-101<sup>60</sup> con capturas de SO<sub>2</sub> de 17.0 mmol g<sup>-1</sup>, 17.3 mmol g<sup>-1</sup>, 17.5 mmol g<sup>-1</sup>, 18.3 mmol g<sup>-1</sup>, 18.7 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente. La estabilidad de estos materiales se ve comprometida en buena parte por la irreversibilidad en el proceso de adsorción, el SO<sub>2</sub> puede actuar como un ligante llegando a desplazar a los carboxilatos que conforman el polímero, o formando especies más oxidadas del SO<sub>2</sub> como el SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Dentro de las estrategias utilizadas para diseñar estructuras estables para la captura, confinamiento y liberación

---

<sup>51</sup> A. Bavykina, N. Kolobov, S. Khan, J. A. Bau, A. Ramírez, J. Gascon *Chem. Rev.* 2020, **120**, 8468.

<sup>52</sup> S. Ma *Pure Appl. Chem.*, 2009, **81**, 2235.

<sup>53</sup> L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp *Chem. Rev.* 2012, **112**, 1105.

<sup>54</sup> H. D. Lawson, S. P. Walton, C. Chan *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, **13**, 7004.

<sup>55</sup> N. Hanikel, M. S. Prévot, F. Fathieh, E. A. Kapustin, H. Lyu, H. Wang, N. J. Diercks, T. G. Glover, O. M. Yaghi *ACS Cent. Sci.* 2019, **5**, 1699.

<sup>56</sup> F. Yang, M. Du, K. Yin, Z. Qiu, J. Zhao, C. Liu, G. Zhang, Y. Gao, H. Pang *Small* 2022, **18**, 2105715.

<sup>57</sup> Y. Sun, J. Liang, P. Brandt, A. Spieß, S. Öztürk C. Janiak. *Nanoscale*, 2021, **13**, 15952.

<sup>58</sup> P. Brandt, S.-H. Xing, J. Liang, G. Kurt, A. Nuhnen, O. Weingart, C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, **13**, 29137.

<sup>59</sup> G. L. Smith, J. E. Eyley, X. Han, X. Zhang, J. Li, N. M. Jacques, H. G. W. Godfrey, S. P. Argent, L. J. M. McPherson, S. J. Teat, Y. Cheng, M. D. Frogley, G. Cinque, S. J. Day, C. C. Tang, T. L. Easun, S. Rudić, A. J. Ramírez-Cuesta, S. Yang, M. Schröder, *Nat. Mater.*, 2019, **18**, 1358.

<sup>60</sup> W. Li, J. Li, T. D. Duong, S. A. Sapchenko, X. Han, J. D. Humby, G. F. S. Whitehead, I. J. Victórica-Yrezábal, I. da Silva, P. Manuel, M. D. Frogley, G. Cinque, M. Schröder, S. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 2022, **144**, 13196.

de gases corrosivos como el SO<sub>2</sub> están: i) enlaces metal-ligante robustos, ii) el uso de metales inertes o con estados de oxidación alto, y iii) el uso de SBU polinucleares.<sup>61</sup>

### Cajas Orgánicas Porosas (POCs)

Las cajas orgánicas porosas (POCs por sus siglas en inglés) fueron descritas en el año 2009 de manera independiente por los químicos J. Atwood<sup>62</sup> y A. Cooper.<sup>63</sup> Son un tipo de materiales porosos formados por unidades discretas puramente orgánicas, unidas mediante enlaces covalentes fuertes, tales como C—C y C—N, y enlaces C—H y N—H. La relevancia de estos materiales radica en la dificultad de mantener una porosidad permanente dentro de una estructura puramente orgánica, pues normalmente las moléculas orgánicas se empaquetan de manera compacta en estado sólido, maximizando las interacciones intermoleculares e impidiendo la formación de poros.<sup>64, 65</sup> En este caso, las unidades discretas presentan una forma tetraédrica,<sup>66</sup> con un interior definido lo suficientemente largo para albergar moléculas huésped, que no colapsa en estructuras más densas o plegadas.<sup>67</sup> Es por ello que son conocidas como compuestos orgánicos con porosidad permanente o persistente, ésto es, que el poro no colapsa después de que las moléculas de disolvente son evacuadas. Los poros se mantienen gracias a la rigidez de los enlaces C—C y C—N que forman la estructura, además de la incorporación de grupos con impedimento estérico unidos a los vértices del tetraedro.

En estos sólidos moleculares es posible encontrar dos tipos de porosidad (ver Figura 6). La presencia de estos dos tipos de poros permite acceder a una mayor área superficial, resultando útil para diversas aplicaciones en el campo de la separación y adsorción de gases.

- **Intrínseca:** Es definida por los enlaces covalentes que forman la estructura molecular, en este caso cajas tetraédricas, generada durante la síntesis del material.

---

<sup>61</sup> A. J. Rieth, A. M. Wright, M. Dincă, *Nat. Rev. Mater.*, 2019, **4**, 708.

<sup>62</sup> J. Tian, P. K. Thallapally, S. J. Dalgarno, P. B. McGrail, J. L. Atwood *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, **48**, 5492.

<sup>63</sup> T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsá, A. M. Z. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* 2009, **8**, 973.

<sup>64</sup> K. E. Jelfs, X. Wu, M. Schmidtman, J. T. A. Jones, J. E. Warren, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, **50**, 10653.

<sup>65</sup> M. Mastalerz, *Acc. Chem. Res.* 2018, **51**, 2411.

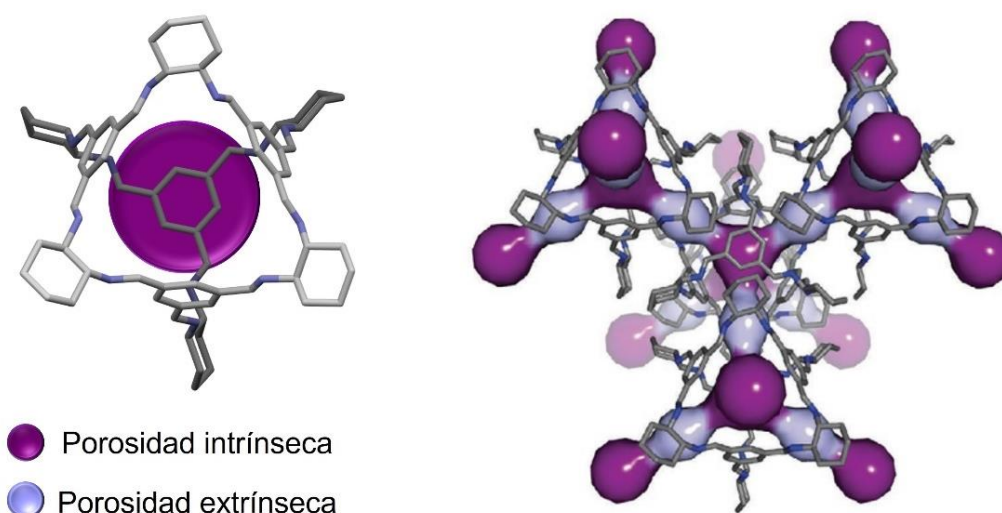
<sup>66</sup> L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 1018.

<sup>67</sup> G. Zhang, M. Mastalerz, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 1934.

- Extrínseca: Se genera por el empaquetamiento ineficiente de las unidades discretas en estado sólido, pudiendo crear canales o huecos entre cada unidad. Este tipo de porosidad debe mantenerse aun después de eliminar las moléculas de disolvente retenidas en el proceso de cristalización.

Las POCs pueden formarse a partir de dos rutas sintéticas: a través de la formación de enlaces irreversibles como las reacciones a acoplamiento cruzado o amidaciones; o por medio de la formación de enlaces covalentes dinámicos como la formación de iminas a través de la condensación de aminas y aldehídos, la formación de ésteres borónicos a partir de ácidos borónicos y dioles y la metátesis de alquinos.<sup>68</sup> Una de las ventajas de utilizar enlaces covalentes reversibles en el proceso de síntesis, es que se pueden diseñar cajas a partir de unidades de construcción relativamente sencillas y que requieren un solo paso de síntesis, lo que aumenta el rendimiento de la reacción. Por este motivo, la condensación de iminas es considerada la vía más accesible para sintetizar nuevas POCs de una manera eficiente.<sup>69</sup>

Dentro de las ventajas que tienen las POCs frente a otro tipo de materiales porosos se encuentran: la solubilidad frente a distintos tipos de disolventes orgánicos, alta procesabilidad en estado sólido y líquido, las propiedades físicas son intrínsecas a la unidad molecular y la facilidad de síntesis. Recientemente, H. Ma y colaboradores publicaron un estudio de captura selectiva de SO<sub>2</sub> en un material orgánico microporoso



**Figura 6.** Visualización de los dos tipos de porosidad existente en la estructura 3D de una POC: izquierda, cavidad intrínseca dentro de la caja (morado); derecha, cavidad extrínseca formada entre cada entidad molecular (violeta). Figura modificada con permiso de la referencia 69. Copyright 2020 John Wiley & Sons.

<sup>68</sup> C. Zhang, Q. Wang, H. Long, W. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 20995.

<sup>69</sup> M. A. Little, A. I. Cooper, *Adv. Funct. Mater.* 2020, **30**, 1909842.

denominado TAM-POF, el cual contiene grupos amino dentro de su estructura.<sup>70</sup> Este material orgánico mostró una captura de SO<sub>2</sub> de 9.45 mmol g<sup>-1</sup> a 298 K y 1 bar. Además, alcanzó una adsorción dinámica de SO<sub>2</sub> de 2.92 mmol g<sup>-1</sup> y una selectividad SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 124. Sin embargo, por ser un área de la química de materiales relativamente nueva, existen pocos ejemplos de separación molecular y captura de gases ácidos como el SO<sub>2</sub> dentro de estos materiales,<sup>71</sup> por lo que representan un área de oportunidad en este campo.

A pesar de la gran diversidad existente de materiales porosos, la elección del mejor sólido para la captura de SO<sub>2</sub> resulta ser todo un reto. Es por ello que a la par de la buena captura, el material debe cumplir con requisitos importantes como la estabilidad (química, térmica, mecánica, etc.), procesabilidad y costos de síntesis aceptables, para que se consideren viables en procesos de FGD para la industria.

Con base en lo anterior, en el presente trabajo se propone analizar 3 PCPs y 3 POCs que contengan grupos funcionales que faciliten una adsorción eficiente de SO<sub>2</sub>, además de tener fácil regeneración una vez adsorbido este gas tóxico.

---

<sup>70</sup> S. Chen, Y. Wu, W. Zhang, S. Wang, T. Yan, S. He, B. Yang, H. Ma *Chem. Engin. J.* 2022, **429**, 132480.

<sup>71</sup> G. Zhu, C. D. Hoffman, Y. Liu, S. Bhattacharyya, U. Tumuluri, M. L. Jue, Z. Wu, D. S. Sholl, S. Nair, C. W. Jones, R. P. Lively, *Chem. Eur. J.* 2016, **22**, 10743.

## Hipótesis

Los materiales porosos tipo PCPs sintetizados a partir de entidades de coordinación robustas como los cúmulos metálicos trinucleares y metales con altos estados de oxidación ( $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) formarán interacciones favorables con el  $\text{SO}_2$ , mientras que las POCs que faciliten la formación de aductos tipo  $\text{N} \rightarrow \text{SO}_2$  o enlaces de hidrógeno tipo  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{S}=\text{O}$  tendrán una mayor capacidad de captura. Lo anterior ofrecerá la posibilidad de que los materiales porosos con estas interacciones presenten una alta estabilidad estructural, reciclabilidad y condiciones de desorción de  $\text{SO}_2$  suaves.



# Objetivos

## Objetivo General

Investigar la captura de SO<sub>2</sub> en tres diferentes polímeros de coordinación porosos: MIL-101(Cr), MIL-101(Cr)-4F(1%) y Mg<sub>2</sub>(dobpdc), y tres cajas orgánicas porosas: CC3, RCC3 y 6FT-RCC3, para determinar su potencial como adsorbentes eficientes de SO<sub>2</sub>, así como identificar su estabilidad a la exposición de SO<sub>2</sub> bajo condiciones de humedad.

## Objetivos Específicos

- Evaluar la capacidad de captura de SO<sub>2</sub> de los polímeros de coordinación porosos: MIL-101(Cr), MIL-101(Cr)-4F(1%) y Mg<sub>2</sub>(dobpdc), y las Cajas Orgánicas Porosas: CC3, RCC3 y 6FT-RCC3, mediante isotermas de adsorción de SO<sub>2</sub> a temperatura ambiente (25°C) y hasta 1 bar de presión de SO<sub>2</sub>.
- Evaluar la estabilidad estructural de los materiales antes mencionados después de estar en contacto con el SO<sub>2</sub>, mediante difracción de rayos-X de polvos, adsorción de N<sub>2</sub> para evaluar el área superficial y espectroscopía de IR.
- Evaluar la capacidad de estabilidad estructural de los seis materiales porosos frente a la exposición de SO<sub>2</sub> en condiciones de humedad.
- Investigar las interacciones que se dan dentro de los poros de estos materiales y las moléculas de gas adsorbidas, mediante técnicas de caracterización en estado sólido como difracción de rayos-X de polvos, espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFT) y simulaciones computacionales. Además, para las cajas orgánicas porosas se utiliza la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) <sup>1</sup>H en disolución y <sup>13</sup>C CP-MAS en estado sólido.

## Capítulo 1. Adsorción de SO<sub>2</sub> en dos PCPs basados en cromo(III)

## 1.1 Introducción

El material MIL-101(Cr) fue reportado por primera vez por G. Férey y colaboradores en 2005,<sup>72</sup> es conocido por ser uno de los primeros PCPs con mesoporos dentro de su estructura. Es sintetizado a partir del ligante orgánico ácido 1,4-dicarboxílico benzoico (BDC por sus siglas en inglés) y iones de cromo(III). Con una fórmula química  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{F},\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ , su estructura posee unidades de construcción trimetálicas de Cr(III) que adoptan una geometría octaédrica y están unidas mediante el grupo funcional  $\mu_3\text{-O}$ . Estas unidades inorgánicas a su vez forman una estructura denominada supertetraedro (ST) en donde los cuatro vértices están ocupados por los trímeros, mientras que el ligante orgánico se localiza en las seis caras del ST (ver Figura 7a).<sup>73</sup> Estos tetraedros delimitan la red cristalina mediante dos tipos de cajas mesoporosas (ver Figura 7b), la más pequeña de 29 Å de diámetro interno contiene 20 ST y solo un tipo de ventana pentagonal con una apertura de 12 Å x 12 Å (ver Figura 7c), mientras que la caja mesoporosa más grande está compuesta por 28 ST y tiene un diámetro interno de 34 Å con dos tipos de ventana: la pentagonal, descrita anteriormente, y una ventana hexagonal con una apertura de 16 Å x 14.7 Å (ver Figura 7c).

Esta PCP mesoporosa es conocida, entre otras cosas, por adoptar una estructura cristalina tipo zeolita MTN (ZSM-39)<sup>74</sup> que, dependiendo de las condiciones de síntesis, puede tener un área superficial BET de  $\sim 4100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Dentro de las aplicaciones estudiadas para este material se encuentran: la adsorción de fármacos en agua, adsorción de gases contaminantes, catálisis y fotocatalisis, detección de analitos orgánicos, liberación de fármacos, entre otras.<sup>75</sup>

Por otro lado, el PCP MIL-101(Cr)-4F(1%) es sintetizado a partir de BDC y su análogo fluorado, el ácido-2,3,5,6 tetrafluoro tereftálico (BDC-4F) además de óxido de cromo(III) (ver sección experimental para detalles de síntesis). Se ha demostrado que la incorporación del ligante BDC-4F en la estructura de MIL-101(Cr) promueve una mayor acidez en el centro metálico de Cr(III).<sup>76</sup> Lo anterior es relevante ya que la inclusión de porciones fluoradas dentro de la red de diversos materiales tipo PCP ha

---

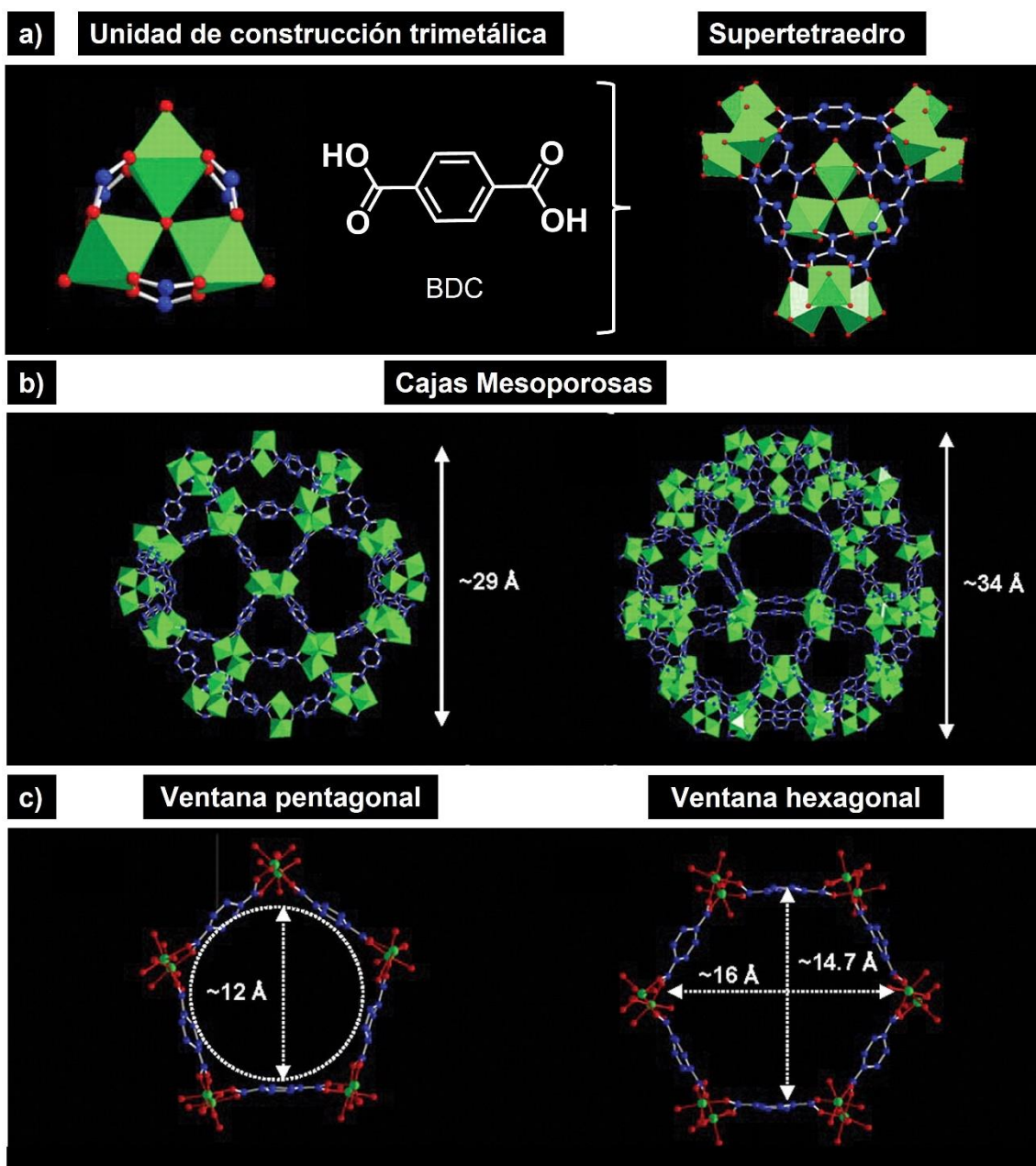
<sup>72</sup> G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé and I. Margiolaki, *Science*, 2005, **309**, 2040.

<sup>73</sup> a) O. I. Lebedev, F. Millange, C. Serre, G. Van Tendeloo, and G. Férey. *Chem. Mater.* 2005, **17**, 6525. b) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, and F. Millange. *Acc. Chem. Res.* 2005, **38**, 217.

<sup>74</sup> J. L. Schlenker, F. G. Dwyer, E. E. Jenkins, W. J. Rohrbaugh, G. T. Kokotailo W. M. Meier. *Nature*, 1981, **294**, 340.

<sup>75</sup> M. Y. Zorainy, M. G. Alalm, S. Kaliaguine and D. C. Boffito, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 22159.

<sup>76</sup> M. L. Díaz-Ramírez, E. Sánchez-González, J. R. Álvarez, G. A. González-Martínez, S. Horike, K. Kadota, K. Sumida, E. González-Zamora, M.-A. Springuel-Huet, A. Gutiérrez-



**Figura 7.** a) Estructura cristalina del MIL-101(Cr) formado a partir del ligante orgánico bencen-1,4-dicarboxilato (BDC) y la unidad de construcción secundaria formada a partir de centros trinucleares de Cr(III). b) Vista de los dos tipos de cajas presentes en la estructura de MIL-101(Cr). c) Vista de los dos tipos de ventanas presentes en las cajas mesoporosas. Código de colores: carbono, azul; oxígeno, rojo; cromo, verde. Figura modificada de la referencia 72 con permiso de Association for the Advancement of Science (AAAS).

mostrado un incremento en la captura de SO<sub>2</sub>. Por ejemplo: SIFSIX,<sup>77</sup> KAUST-7 y KAUST-8,<sup>78</sup> así como en el PCP HHU-2-X (X = Cl, Br, I).<sup>79</sup> Con esto se busca estudiar la captura y estabilidad de esta red porosa frente al SO<sub>2</sub> y compararla con el material sin el ligante fluorado. La Tabla 2 muestra algunas de las características más importantes para los PCPs estudiados en este capítulo.

**Tabla 2.** Principales características de los dos PCPs basados en Cr(III) estudiados en el presente capítulo.

| Material   | MIL-101(Cr)                               | MIL-101(Cr)-4F(1%)   |
|--|---|--|
| Fórmula  | [Cr <sub>3</sub> O(BDC) <sub>3</sub> ]-Cl | [Cr <sub>3</sub> O(BDC) <sub>2.91</sub> (BDC-F <sub>4</sub> ) <sub>0.09</sub> ]-Cl |
| Ligante  | BDC <sup>a</sup>                          | BDC y BDC-4F <sup>b</sup>  |
| Área superficial [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] | 2916                                      | 2176   |
| Volumen de poro [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ] | 1.32                                      | 1.19   |

<sup>a</sup> ácido 1,4-dicarboxílico benzoico. <sup>b</sup> ácido-2,3,5,6 tetrafluoro tereftálico

## 1.2 Estudios de adsorción de SO<sub>2</sub>

### MIL-101(Cr)

El material activado fue llevado a un analizador de adsorción de gases para realizar las isotermas de adsorción y desorción de SO<sub>2</sub> a temperatura ambiente, de 0 a 1 bar (ver Figura 8). La isoterma de adsorción tiene una forma tipo IV característica para materiales mesoporosos, en donde las interacciones adsorbato-adsorbente están presentes, así como las interacciones adsorbato-adsorbato en la fase condensada.<sup>80</sup> En la primera sección de la isoterma de adsorción, de 0 a 0.2 bar, se observa un comportamiento correspondiente a una isoterma tipo II, asociada a la formación de monocapas del gas adsorbido en las paredes del material poroso, adsorbiendo 7 mmol g<sup>-1</sup> de SO<sub>2</sub>. A partir de 0.2 bar y hasta 0.7 bar se observa un incremento de 6.8 mmol g<sup>-1</sup> para llegar a 13.88 mmol g<sup>-1</sup>. Finalmente, a 1 bar de presión el material alcanzó a capturar 16.05 mmol g<sup>-1</sup> de SO<sub>2</sub>. La isoterma de desorción (círculos vacíos) tiene una pequeña histéresis asociada generalmente a procesos de condensación dentro del

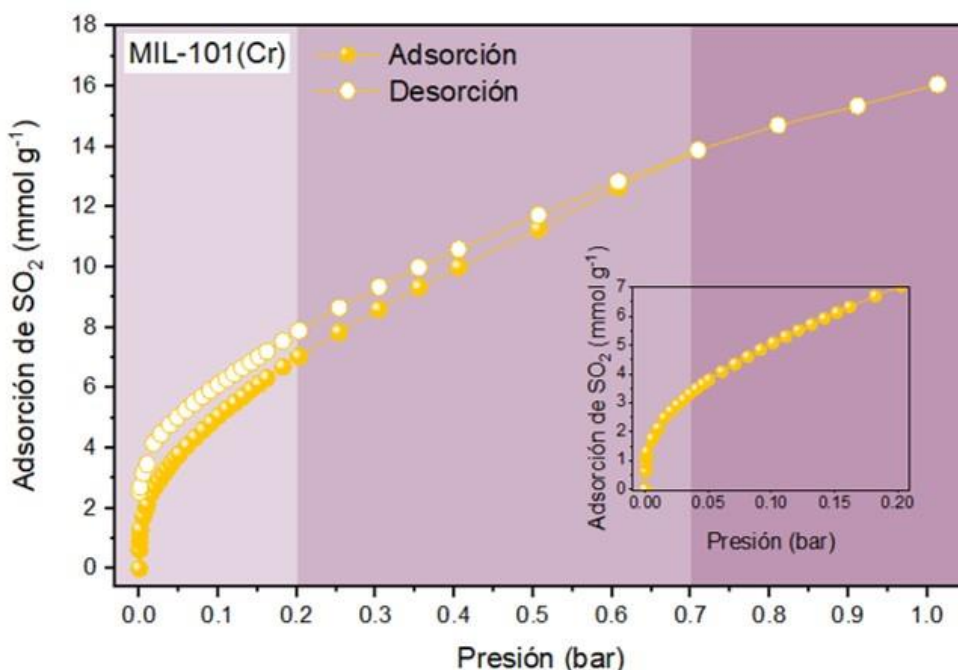
<sup>77</sup> X. Cui, Q. Yang, L. Yang, R. Krishna, Z. Zhang, Z. Bao, H. Wu, Q. Ren, W. Zhou, B. Chen, H. Xing, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1606929.

<sup>78</sup> M. R. Tchalala, P. M. Bhatt, K. N. Chappanda, S. R. Tavares, K. Adil, Y. Belmabkhout, A. Shkurenko, A. Cadiau, N. Heymans, G. De Weireld, G. Maurin, K. N. Salama, M. Eddaoudi, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 1328.

<sup>79</sup> T. M. M. Ntep, H. Breitzke, L. Schmolke, C. Schlüsener, B. Moll, S. Millan, N. Tannert, I. E. Aita, G. Buntkowsky, C. Janiak, *Chem. Mater.*, 2019, **31**, 8629.

<sup>80</sup> M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, Fr. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S.W. Sing. *Pure Appl. Chem.* 2015, **87**, 1051.

poro del material, en este caso, el MIL-101(Cr) por ser un material mesoporoso puede permitir una gran cantidad de interacciones adsorbato-adsorbato en el centro de sus poros, comparándose con las interacciones en fase condensada del gas. Por medio de difracción de rayos-X de polvos se pudo observar que la cristalinidad del MIL-101(Cr) no fue retenida después de su exposición al gas SO<sub>2</sub> (ver Figura 9). En otras palabras, la interacción del material con las moléculas de SO<sub>2</sub> provocaron la ruptura de la estructura porosa. Si bien la captura de SO<sub>2</sub> en este material es relativamente alta (16.00 mmol g<sup>-1</sup> a 1 bar y 298 K) y es comparable con materiales reportados en la literatura como el MFM-170(Cu),<sup>81</sup> NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al),<sup>82</sup> MFM-601(Zr)<sup>83</sup> con capturas de SO<sub>2</sub> de 17.5 mmol g<sup>-1</sup>, 17.3 mmol g<sup>-1</sup> y 12.3 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente; este material no retuvo la cristalinidad al entrar en contacto con el SO<sub>2</sub> por lo que se decidió no continuar con experimentos posteriores de adsorción de SO<sub>2</sub>. Cabe destacar que, en 2021, el grupo de investigación del Dr. Janiak, realizó estudios de adsorción de SO<sub>2</sub> en

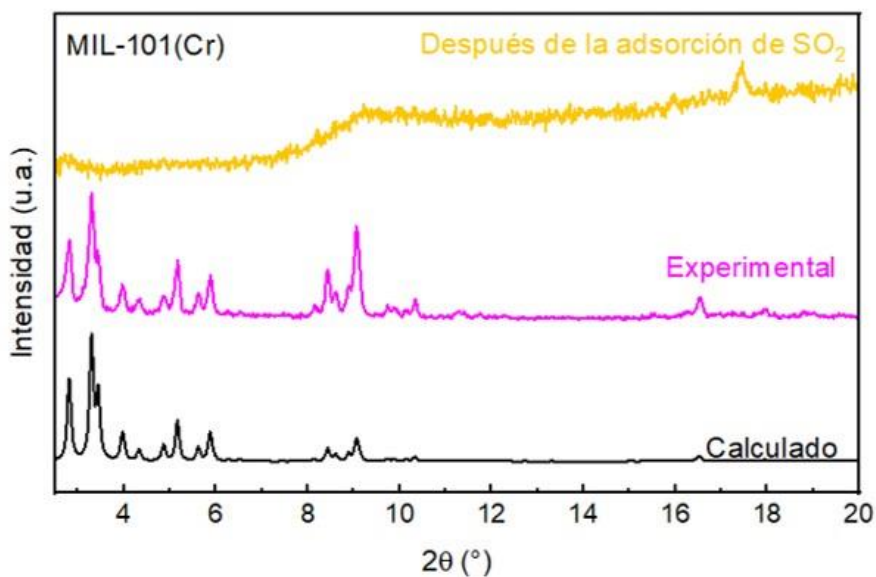


**Figura 8.** Isothermas de adsorción y desorción de SO<sub>2</sub> recolectadas para el material activado MIL-101(Cr) a 298 K y 1 bar. Gráfica inserta: ampliación de la isoterma de adsorción de 0 a 0.2 bar. (Círculos rellenos = isoterma de adsorción, círculos vacíos = isoterma de desorción).

<sup>81</sup> G. L. Smith, J. E. Eyley, X. Han, X. Zhang, J. Li, N. M. Jacques, H. G. W. Godfrey, S. P. Argent, L. J. M. McPherson, S. J. Teat, Y. Cheng, M. D. Frogley, G. Cinque, S. J. Day, C. C. Tang, T. L. Easun, S. Rudić, A. J. Ramírez-Cuesta, S. Yang, M. Schröder, *Nat. Mater.*, 2019, **18**, 1358.

<sup>82</sup> P. Brandt, S.-H. Xing, J. Liang, G. Kurt, A. Nuhnen, O. Weingart, C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, **13**, 29137.

<sup>83</sup> J. H. Carter, Xue Han, F. Y. Moreau, I. da Silva, A. Nevin, H. G. W. Godfrey, C. C. Tang, S. Yang, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, **140**, 15564.



**Figura 9.** Patrón de difracción de rayos-X de polvo para MIL-101(Cr) antes (línea magenta) y después de la adsorción de SO<sub>2</sub> (línea amarilla).

una serie de materiales MIL-101(Cr) con modificaciones post sintéticas al ligante BDC (amidas tipo urea, ancladas al carbono 2 del BDC).<sup>84</sup> En este caso, el MIL-101(Cr) mostró una adsorción de SO<sub>2</sub> de 18.4 mmol g<sup>-1</sup> a 293 K. Sin embargo, adsorciones subsiguientes mostraron un decremento del 60 % en la captura de SO<sub>2</sub>, corroborando la pérdida gradual de cristalinidad y área superficial que se observó en este caso.

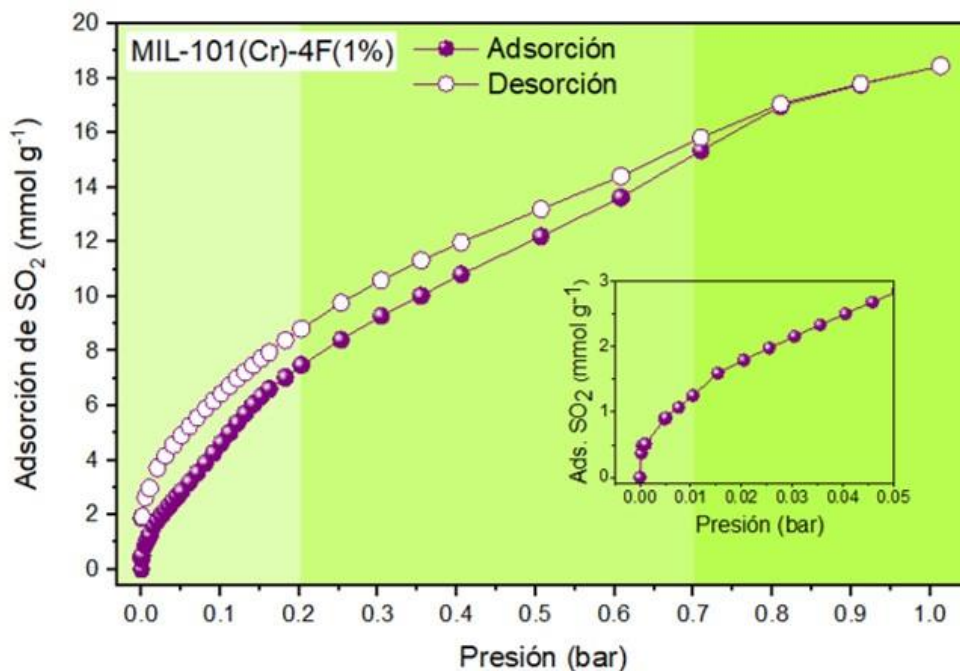
#### MIL-101(Cr)-4F(1%)

Se llevaron a cabo las isothermas de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> a temperatura ambiente en una muestra previamente activada de MIL-101(Cr)-4F(1%). La Figura 10 muestra una isoterma tipo IV, con un comportamiento similar al del material MIL-101(Cr). La primera región de la isoterma, 0 a 0.1 bar, tiene una forma tipo I que corresponde a la adsorción de monocapa dentro de las paredes del poro, llegando a ~5 mmol g<sup>-1</sup> de SO<sub>2</sub>. Después, el material adsorbe SO<sub>2</sub> consistentemente hasta llegar a un valor de captura de ~14 mmol g<sup>-1</sup> a 0.7 bar. A partir de 0.7 bar se observa un ligero cambio en la pendiente de la isoterma, incrementando un poco la captura para finalmente adsorber 18.44 mmol g<sup>-1</sup> a 1 bar de presión. La histéresis en este tipo de isothermas es consecuencia de la condensación capilar dentro del poro y es completamente reversible,<sup>85</sup> indicando que las moléculas de SO<sub>2</sub> fueron evacuadas

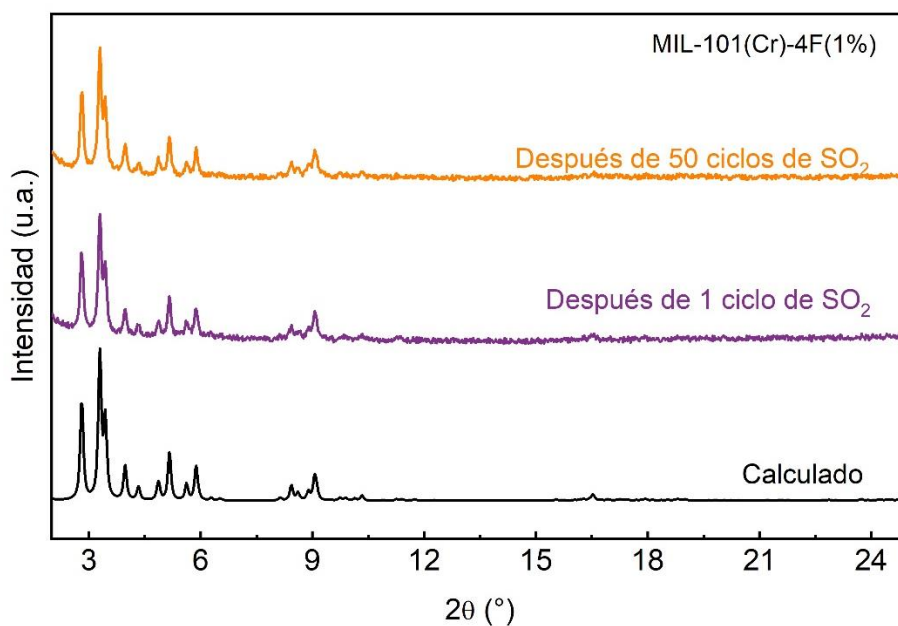
<sup>84</sup> N. Tannert, Y. Y. Sun, E. Hastürk, S. Nießing, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2021, **647**, 1124.

<sup>85</sup> M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, Fr. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S.W. Sing. *Pure Appl. Chem.* 2015, **87**, 1051.

por completo. La estabilidad estructural del material fue confirmada con un análisis de rayos-X de polvos después de la exposición a SO<sub>2</sub>, en donde la retención de la fase cristalina es visible (ver Figura 11, línea morada).



**Figura 10.** Isotermas de adsorción y desorción de SO<sub>2</sub> recolectadas para el material activado MIL-101(Cr)-4F(1%) a 298 K y 1 bar. Gráfica inserta: ampliación de la isoterma de adsorción de 0 a 0.05 bar.



**Figura 11.** Patrón de difracción de rayos-X de polvo para MIL-101(Cr)-4F(1%) después de la primera adsorción de SO<sub>2</sub> (línea morada) y después de 50 ciclos de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> (línea naranja).



Además, la isoterma de N<sub>2</sub> después de la captura de SO<sub>2</sub> evidenció que la porosidad del PCP no fue alterada al mantener un área BET de 2168 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (véase sección experimental, Figura 40). Una vez confirmada la retención de cristalinidad y área superficial, se midieron dos isotermas de SO<sub>2</sub> a 303 K y 308 K para calcular el calor isostérico de adsorción de SO<sub>2</sub> ( $\Delta H$ ), ver Anexo 2, Figura 41. El valor estimado de la entalpía de adsorción de SO<sub>2</sub> fue de  $-54.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  que, comparado con la literatura, es relativamente alto y sugiere interacciones adsorbente-adsorbato fuertes entre el centro metálico y los oxígenos del SO<sub>2</sub> Cr(III)···O=S=O. Al comparar este valor con el calor de adsorción de SO<sub>2</sub> para PCPs que contienen sitios libres de coordinación (CUMs), como el Zn-MOF-74 (70 kJ mol<sup>-1</sup>) y Mg-MOF-74 (90 kJ mol<sup>-1</sup>),<sup>86</sup> KAUST-8 (73.9 kJ mol<sup>-1</sup>)<sup>87</sup> o el 1@Ba(OH)<sub>2</sub> (107.4 kJ mol<sup>-1</sup>),<sup>88</sup> se puede observar una menor energía de adsorción de SO<sub>2</sub>. Esto puede facilitar la desorción del gas, significando condiciones de regeneración más suaves que las reportadas en la literatura (e.g. altas temperaturas de reactivación o el uso de disolventes adicionales).

Para conocer la capacidad de regeneración y ciclabilidad del material frente al proceso de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub>, se realizaron 50 ciclos consecutivos sobre la misma muestra del material.<sup>89</sup> Una vez activada la muestra con el procedimiento original (ver sección experimental) se realizó el primer ciclo de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> de 0 bar a 1 bar. Las activaciones posteriores a la primera desorción se realizaron a temperatura ambiente con la aplicación de vacío ( $1.7 \times 10^{-6}$  Torr) durante 45 minutos cada vez. La gráfica de barras de la Figura 12 muestra los resultados obtenidos a lo largo de 50 ciclos de adsorción-desorción. El valor máximo de captura que se conservó durante todo el proceso ( $18.44 \pm 0.12 \text{ mmol g}^{-1}$ ) indicando que la liberación de las moléculas de SO<sub>2</sub> fue total. Los estudios de difracción de rayos-X de polvo, así como la isoterma de adsorción de SO<sub>2</sub> corroboraron la retención de la estructura.

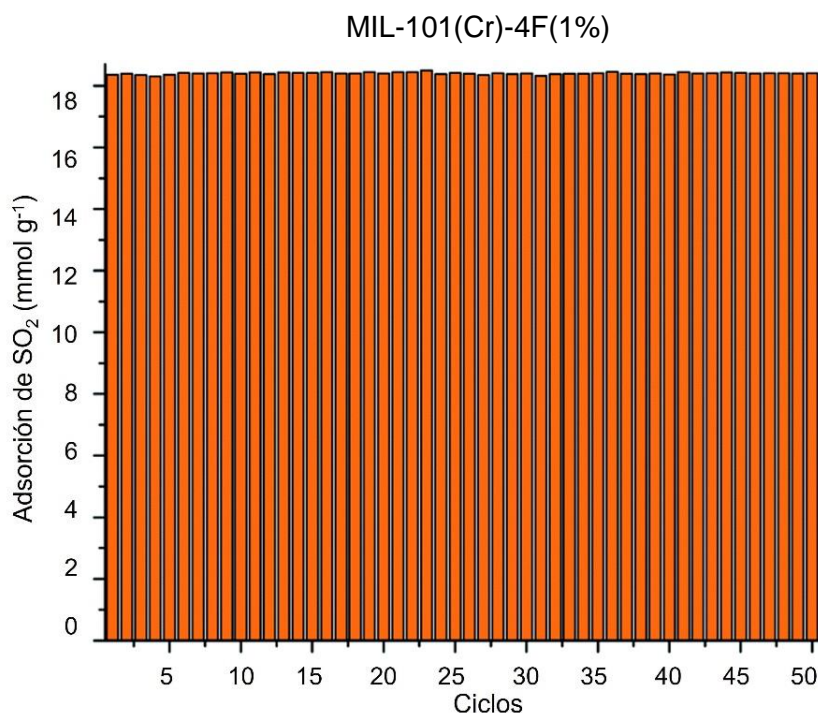
---

<sup>86</sup> (repetida) K. Tan, S. Zuluaga, H. Wang, P. Canepa, K. Soliman, J. Cure, J. Li, T. Thonhauser, Y. J. Chabal, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 4227.

<sup>87</sup> (repetida) M. R. Tchalala, P. M. Bhatt, K. N. Chappanda, S. R. Tavares, K. Adil, Y. Belmabkhout, A. Shkurenko, A. Cadiou, N. Heymans, G. De Weireld, G. Maurin, K. N. Salama, M. Eddaoudi, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 1328.

<sup>88</sup> L. M. Rodríguez-Albelo, E. López-Maya, S. Hamad, A. R. Ruiz-Salvador, S. Calero, J. A. R. Navarro, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 14457.

<sup>89</sup> Los estudios de ciclabilidad se llevaron a cabo en colaboración con el Dr. Daryl R. Williams y Vladimir Martis del Departamento de Ingeniería Química del Imperial College London.



**Figura 12.** Ciclos de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> para el material MIL-101(Cr)-4F(1%) a 298 K y 1 bar. La reactivación de la muestra se realizó únicamente aplicando vacío por 45 minutos a 298 K.

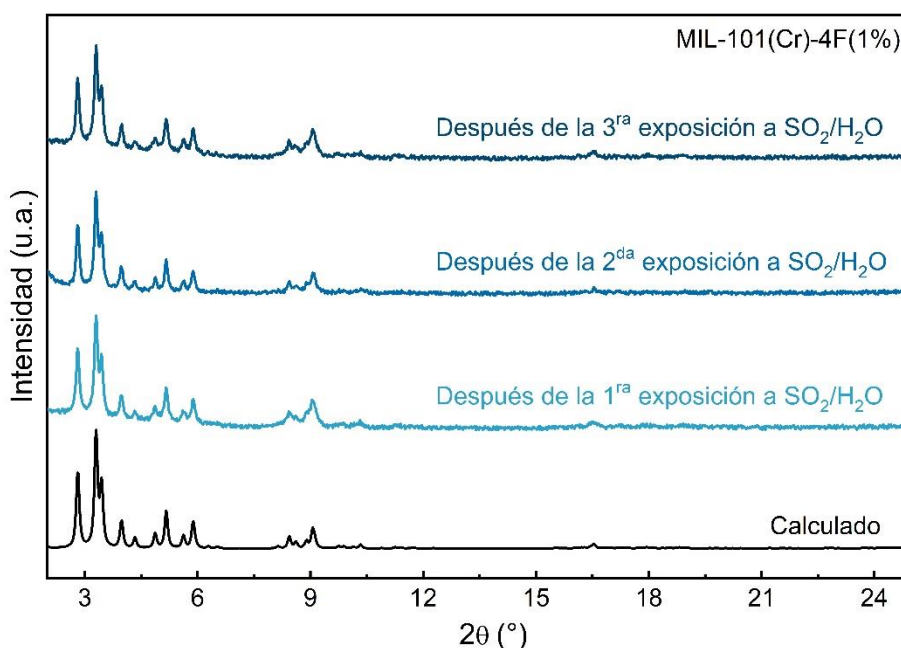
### 1.3 Estudios de adsorción de SO<sub>2</sub> en presencia de agua

Uno de los problemas presentes en la captura de SO<sub>2</sub> en presencia de vapor de agua es la formación de ácido sulfuroso (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) dentro de los poros del material.<sup>90</sup> Esto puede provocar la degradación total o parcial de estructuras porosas que contienen metales, como los PCPs, al dar paso a la formación de sulfatos metálicos desplazando los enlaces metal-carboxilato (del ligante). Así, el estudio de la estabilidad estructural en PCPs cuando se encuentran en presencia de SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O es importante si se quiere trabajar en condiciones más reales de captura de SO<sub>2</sub>. Por lo anterior, se decidió realizar experimentos de exposición de SO<sub>2</sub> en presencia de vapor de agua. La muestra MIL-101(Cr)-4F(1%), previamente activada, se colocó en un sistema diseñado para la generación de SO<sub>2</sub> *in situ* (ver sección experimental, página 80). La muestra fue expuesta durante 24 horas al SO<sub>2</sub> en presencia de agua (60 % de humedad relativa<sup>91</sup>). Al finalizar este tiempo, la muestra se activó de nuevo con las condiciones previamente reportadas y el experimento de exposición a SO<sub>2</sub> y agua se repitió en dos

<sup>90</sup> W. P. Mounfield, C. Han, S. H. Pang, U. Tumuluri, Y. Jiao, S. Bhattacharyya, M. R. Dutzer, S. Nair, Z. Wu, R. P. Lively, D. S. Sholl, K.S. Walton *J. Phys. Chem. C* 2016, **120**, 27230.

<sup>91</sup> La humedad reportada fue medida con un higrómetro antes de comenzar la generación de SO<sub>2</sub>.

ocasiones más para completar una exposición de 72 horas. El difractograma de la muestra expuesta a SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O corroboró la retención de la cristalinidad (Figura 13).



**Figura 13.** Patrón de difracción de rayos-X de polvo para MIL-101(Cr)-4F(1%) después cada ciclo de exposición a SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

#### 1.4 Estudios de espectroscopia de infrarrojo *in situ*

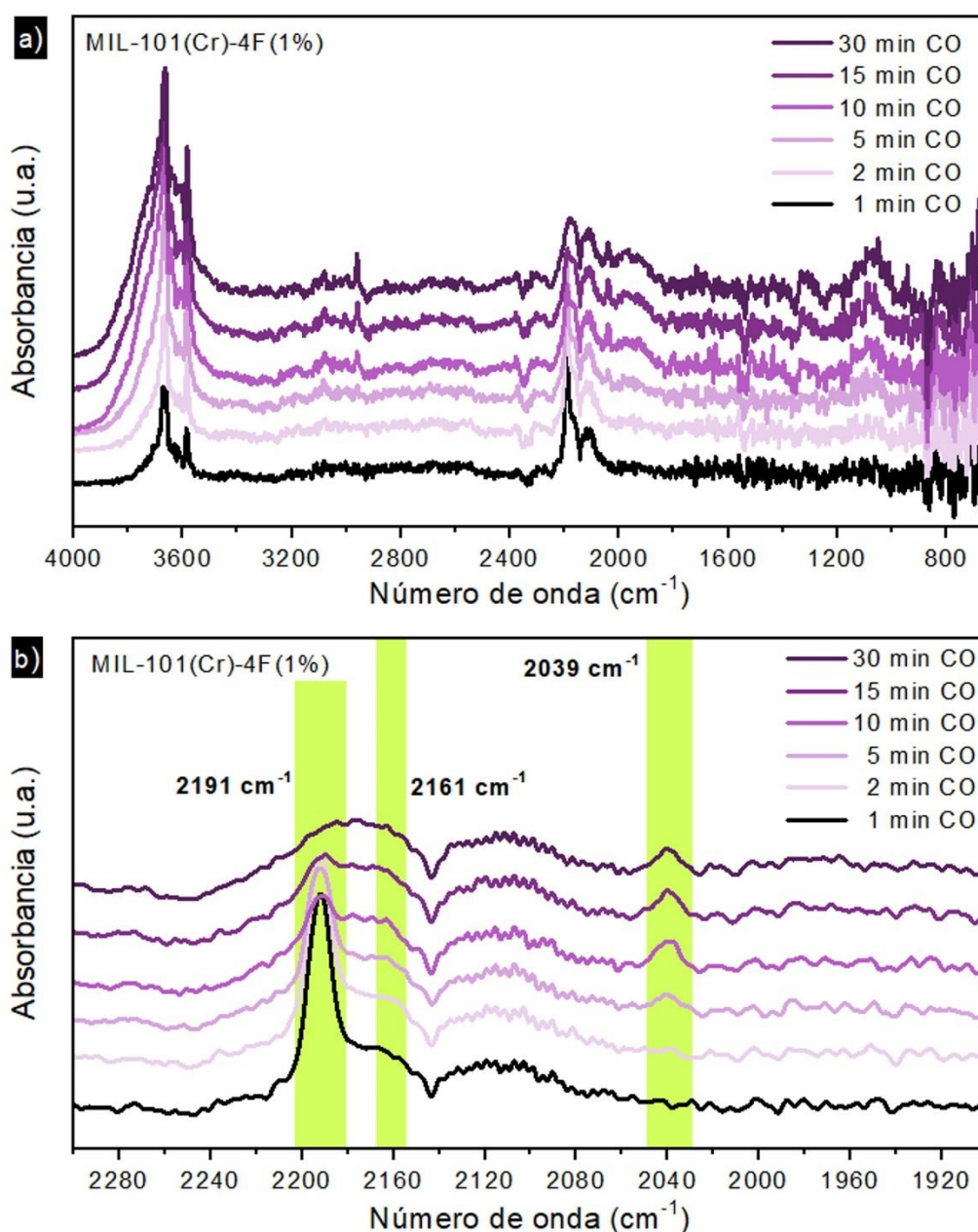
Es posible determinar los sitios ácidos en una muestra mediante el estudio de espectroscopia de IR *in situ* con adsorción de CO. Además, el CO ha sido ampliamente utilizado como molécula sonda en IR para caracterizar los sitios ácidos en superficies químicas, como es el caso de las zeolitas y PCPs.<sup>92, 93</sup> En este caso, se realizaron estudios de IR con CO para saber cuál es principal sitio de unión preferente en la PCP MIL-101(Cr)-4F(1%) (ver sección experimental para más detalles).<sup>94</sup> La muestra activada tiene una composición química [Cr<sub>3</sub>O(BDC)<sub>2.91</sub>(BDC-4F)<sub>0.09</sub>·OH], las moléculas de agua son desplazadas dejando dos sitios coordinativamente insaturados del Cr<sup>3+</sup>, mientras que el grupo hidroxilo OH<sup>-</sup> se mantiene coordinado a los centros metálicos. Los espectros de IR resultantes se muestran en la Figura 14 y 15. Es posible observar que después de 1 minuto de exposición al CO, el espectro muestra dos bandas: la primera en 2191 cm<sup>-1</sup> asociada a la interacción de CO con sitios ácidos

<sup>92</sup> C. Lamberti, A. Zecchina, E. Groppo, S. Bordiga, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **39**, 4951.

<sup>93</sup> C. Volkringer, H. Leclerc, J.-C. Lavalley, T. Loiseau, G. Férey, M. Daturi, A. Vimont. *J. Phys. Chem. C* 2012, **116**, 5710.

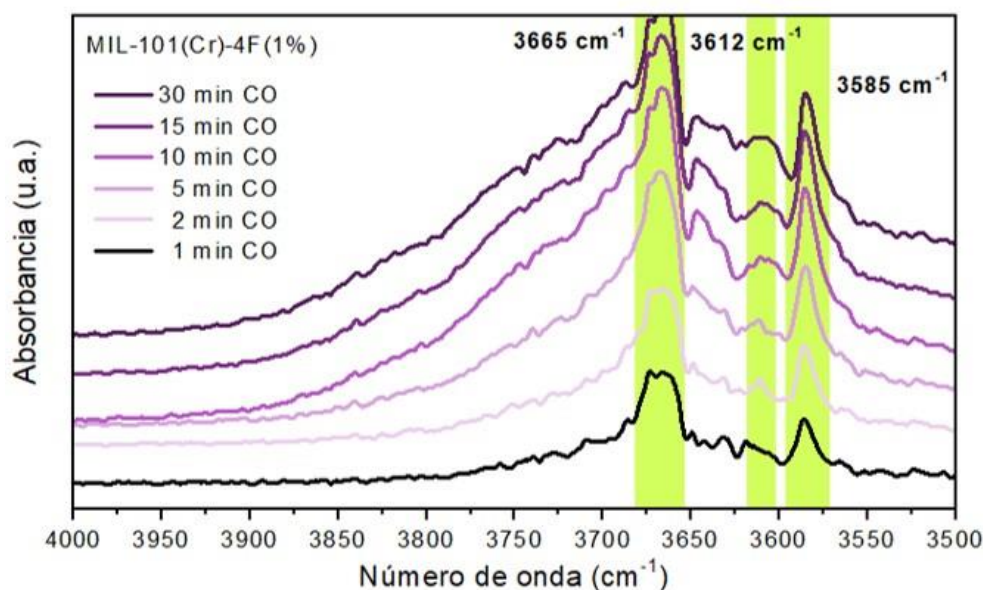
<sup>94</sup> Los estudios de IR *in situ* se llevaron a cabo en colaboración con el Dr. Hugo A. Lara García del Departamento de Física Química en el Instituto de Física, UNAM.

de Lewis, en este caso sería el centro metálico de  $\text{Cr}^{3+}$ , y la segunda banda en  $2161 \text{ cm}^{-1}$  que está asociada a la interacción de CO con sitios ácidos de Brønsted, provenientes del grupo OH. Es posible observar un ensanchamiento de estas dos bandas, así como un ligero desplazamiento en la medida en que el tiempo de exposición al CO es mayor. En el caso la señal en  $2191 \text{ cm}^{-1}$ , el desplazamiento de  $6 \text{ cm}^{-1}$  puede estar asociado a la interacción secundaria CO–CO.<sup>95</sup> Además, después de



**Figura 14.** Espectros de DRIFT del CO adsorbido a diferentes tiempos sobre el MIL-101(Cr)-4F(1%) activado a 298 K, en la región de a)  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $800 \text{ cm}^{-1}$  y b)  $2300 \text{ cm}^{-1}$  a  $1900 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>95</sup> K. I. Hadjiivanov, G. N. Vayssilov *Adv. Catal.* 2002, **47**, 307.



**Figura 15.** Espectros de espectroscopia DRIFT del CO adsorbido a diferentes tiempos sobre el MIL-101(Cr)-4F(1%) activado a 298 K, en la región de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

de Brönsted y Lewis (OH); (iii) adsorción de  $\text{SO}_2$  dentro de las cavidades del material con múltiples interacciones débiles con las paredes del material (C–H) y con moléculas de adsorbato ( $\text{SO}_2$ – $\text{SO}_2$ ) el calor de adsorción calculado es 54.3  $\text{kJ mol}^{-1}$ . 5 minutos de exposición al gas CO, el espectro muestra una banda adicional en 2039  $\text{cm}^{-1}$  que no está asociada a la interacción  $\text{Cr}^{3+}\cdots\text{CO}$ . En cambio, puede estar asociada a la disminución del triple enlace covalente  $\text{C}\equiv\text{O}$  si esta molécula está expuesta a más de una interacción.<sup>96</sup> Considerando que la cantidad de gas dentro de los poros de material después de 5 minutos iniciado el experimento es mayor, la banda en 2039  $\text{cm}^{-1}$  puede estar asociada a una interacción simultánea entre el  $\text{Cr}^{3+}$  (sitio ácido de Lewis) y el grupo funcional OH (sitio ácido de Brönsted). Estas dos interacciones pueden generar el debilitamiento del enlace triple en la molécula de CO. Además, el ensanchamiento de la banda en 2191  $\text{cm}^{-1}$  y su desplazamiento ( $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$ ) al pasar de 5 minutos a 30 minutos de exposición de CO, concuerda con la aparición e incremento de la banda anteriormente descrita en 2039  $\text{cm}^{-1}$ . Asimismo, es posible observar la formación de enlaces de hidrógeno  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}\equiv\text{C}$  en la región de 3665  $\text{cm}^{-1}$  a 3585  $\text{cm}^{-1}$ , mostrado en los espectros de la Figura 15. Lo anterior confirma que la interacción propuesta  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}\equiv\text{C}-\text{Cr}$  puede ocurrir dentro del clúster trinuclear.

Estos resultados pueden asemejarse a lo que ocurre con la adsorción de  $\text{SO}_2$  dentro del material MIL-101(Cr)-4F(1%). Si bien el CO y  $\text{SO}_2$  tienen una naturaleza

<sup>96</sup> C. O. Areán, G. T. Palomino, E. E. Platero, M. P. Mentrut, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 873.

química diferente, ambas moléculas tiene un momento dipolar de 0.12 D y 1.62 D, respectivamente, por lo que se puede concluir que la adsorción del SO<sub>2</sub> ocurre en tres etapas diferentes (como se discutió anteriormente en la Figura 10): (i) rápida adsorción de SO<sub>2</sub> en los sitios ácidos de Lewis del PCP (Cr<sup>3+</sup>); (ii) adsorción en los sitios ácidos

## Capítulo 2. Adsorción de SO<sub>2</sub> en un PCP basado en magnesio(II)

## 2.1 Introducción

El material  $Mg_2(dobpdc)$  basado en  $Mg^{2+}$  y el ligante orgánico 4,4'-dihidroxi-(1,1'-difeníl)-3,3'-dicarboxilato ( $dobpdc^{4-}$ ), fue reportado por primera vez por J. Long y C. Hong en 2012.<sup>97</sup> El material cristaliza en el grupo espacial trigonal  $P3_121$  y es isoestructural al material MOF-74.<sup>98</sup> Cada centro metálico está coordinado con cinco átomos de oxígeno provenientes de tres diferentes carboxilatos y dos átomos de oxígeno provenientes del grupo oxo del ligante, además de una molécula de disolvente proveniente de la síntesis solvotermal (ver Figura 16a). En este caso, el átomo de  $Mg^{2+}$  está hexacoordinado adoptando una geometría octaédrica y después de la activación, cuando las moléculas del disolvente son retiradas, los centros metálicos están pentacoordinados adoptando una geometría de pirámide de base cuadrada (ver Figura 16a). Los centros metálicos forman cadenas helicoidales  $[O_2Mg_2](CO_2)_2$  unidas a través de ligantes  $\mu$ -oxo extendidas a lo largo del eje  $c$  (Figura 16b), generando canales unidimensionales con un ancho de poro en el intervalo de 18 a 22 Å (Figura 16c). El área superficial que tiene esta PCP cuando los poros están libres de disolvente es aproximadamente de  $3300\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , con ligeras variaciones dependiendo de las condiciones de síntesis y del metal que conforma la estructura  $M_2(dobpdc)$  (donde  $M = Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ ). Adicionalmente, los sitios libres de coordinación de  $Mg^{2+}$  han sido utilizados para la adsorción de gases como el  $H_2$ ,<sup>99</sup>  $CO_2$ <sup>100</sup> y  $NH_3$ ,<sup>101</sup> con una adsorción reportada de  $6.42\text{ mmol g}^{-1}$  y  $23.9\text{ mmol g}^{-1}$  a 1 bar y 298 K, respectivamente. Además, se han reportado modificaciones post sintéticas a los poros de este material añadiendo diferentes tipos de aminas mediante enlaces  $M-N(R)_3$ , con el fin de mejorar la selectividad de  $CO_2$  frente a otros gases.<sup>102, 103, 104</sup> Por tanto, las características anteriores hacen del  $Mg_2(dobpdc)$  un buen candidato para estudiar la captura de  $SO_2$ .

---

<sup>97</sup> T. M. McDonald, W. R. Lee, J. A. Mason, B. M. Wiers, C. S. Hong, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 7056.

<sup>98</sup> N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 1504.

<sup>99</sup> D. Gygi, E. D. Bloch, J. A. Mason, M. R. Hudson, M. I. Gonzalez, R. L. Siegelman, T. A. Darwish, W. L. Queen, C. M. Brown, J. R. Long, *Chem. Mater.* 2016, **28**, 1128.

<sup>100</sup> T. M. McDonald, W. R. Lee, J. A. Mason, B. M. Wiers, C. S. Hong, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 7056.

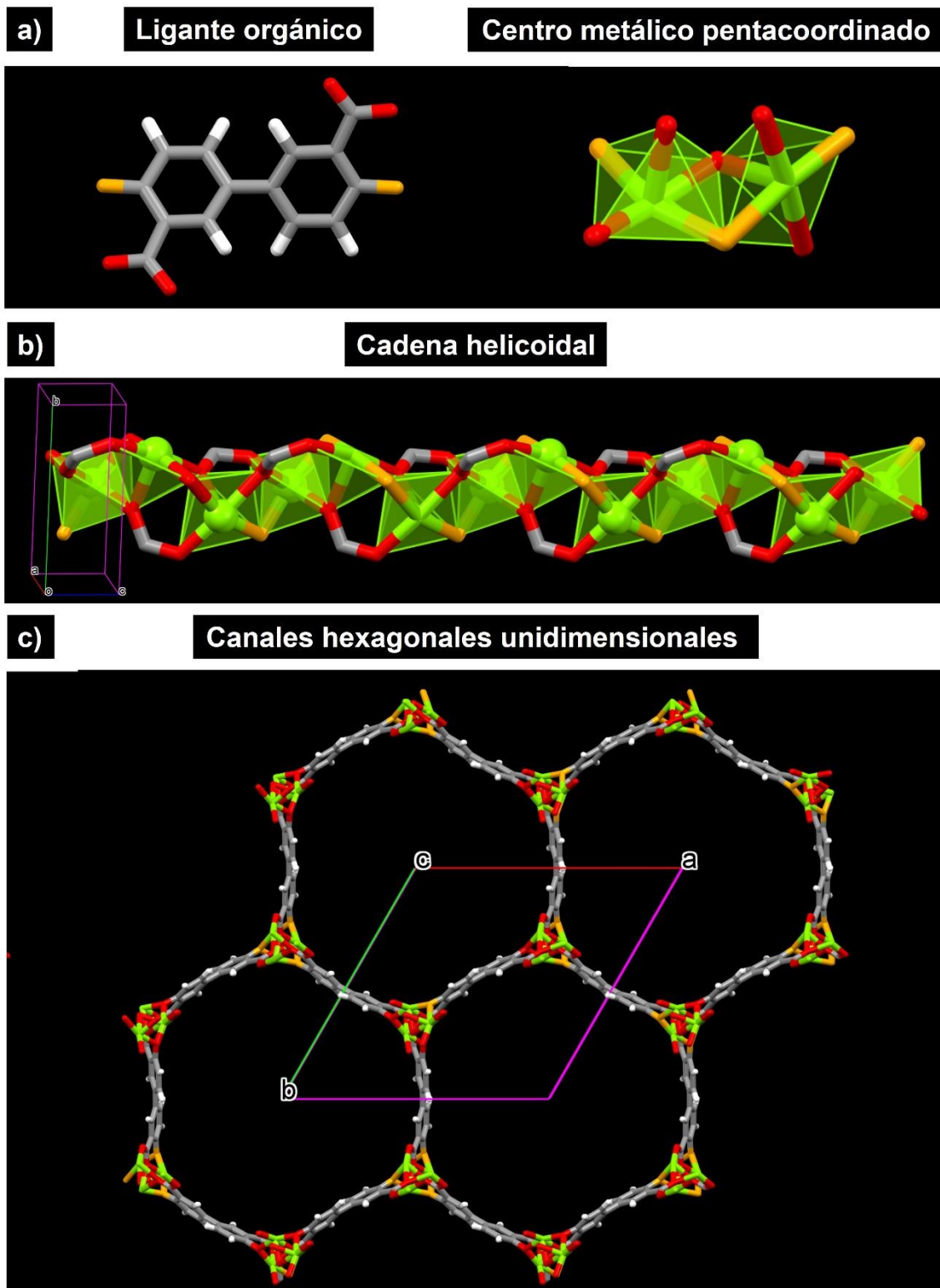
<sup>101</sup> D. W. Kim, D. W. Kang, M. Kang, J.-H. Lee, J. H. Choe, Y. S. Chae, D. S. Choi, H. Yun and C. S. Hong, *Angew. Chem.*, 2020, **132**, 22720.

<sup>102</sup> N. Planas, A. L. Dzubak, R. Poloni, L.-C. Lin, A. McManus, T. M. McDonald, J. B. Neaton, J. R. Long, B. Smit, L. Gagliardi, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, **135**, 7402.

<sup>103</sup> R. L. Siegelman, T. M. McDonald, M. I. Gonzalez, J. D. Martell, P. J. Milner, J. A. Mason, A. H. Berger, A. S. Bhowan, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, **139**, 10526.

<sup>104</sup> J. G. Vitillo, G. Ricchiardi, *J. Phys. Chem. C* 2017, **121**, 22762.



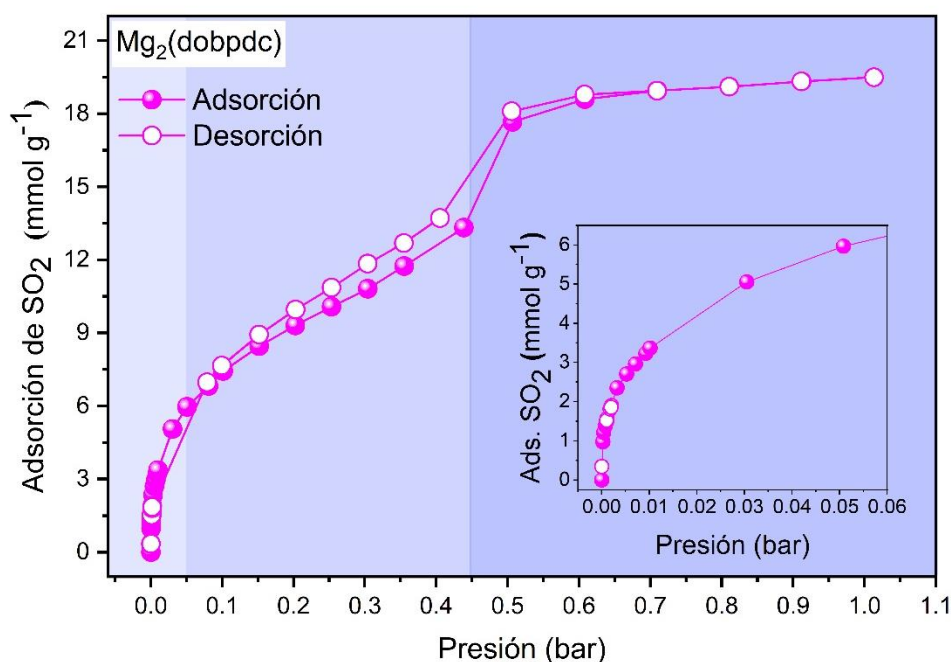


**Figura 16.** Estructura cristalina del PCP  $Mg_2(dobpdc)$  formado a partir de: a) el ligante orgánico 4,4'-dihidroxi-(1,1'-difeníl)-3,3'-dicarboxilato ( $dobpdc^{4-}$ ) y la unidad de construcción secundaria formada a partir de centros de  $Mg^{2+}$  pentacoordinados; b) Cadena helicoidal extendida a lo largo del eje  $c$ ; c) Vista del poro hexagonal unidireccional. Código de colores: C, gris; O, rojo (carboxilatos), anaranjado (hidroxo); H, blanco; Mg, verde.

## 2.2 Análisis de adsorción de SO<sub>2</sub>

El material Mg<sub>2</sub>(dobpdc) fue sintetizado siguiendo la metodología reportada en la literatura<sup>105</sup> (ver sección experimental, página 66). La obtención de la fase cristalina se corroboró por medio de difracción de rayos-X de polvo, espectroscopia de IR y análisis termogravimétricos. Una vez activada la muestra a 573 K durante 24 horas y bajo vacío ( $1.7 \times 10^{-6}$  Torr), se obtuvieron las isothermas de adsorción y desorción de SO<sub>2</sub> a 298 K y 1 bar.

La Figura 17 muestra la isoterma obtenida que corresponde a un material mesoporoso con una isoterma tipo IV, en donde la adsorción del gas se da de manera escalonada. En la primera sección, de 0 a 0.45 bar, la isoterma de adsorción adopta una forma tipo II, que corresponde a interacciones adsorbato-adsorbente formadas en la monocapa. La adsorción de SO<sub>2</sub> incrementa rápidamente, de 0 a 0.05 bar, hasta llegar a 6 mmol g<sup>-1</sup> (ver Figura 17, gráfica inserta). Este valor coincide con la cantidad calculada de sitios metálicos en el material Mg<sub>2</sub>(dobpdc) (6.28 mmol g<sup>-1</sup> átomos de Mg<sup>2+</sup>). Lo anterior sugiere que, después de la activación del material, la molécula de disolvente coordinada al centro metálico (MeOH) es desplazada dejando un sitio libre de coordinación que interactúa con una molécula de SO<sub>2</sub>. Posteriormente, la captura



**Figura 17.** Isothermas de adsorción y desorción de SO<sub>2</sub> colectadas para el material activado Mg<sub>2</sub>(dobpdc) a 298 K y 1 bar. Gráfica inserta: ampliación de la isoterma de adsorción de 0 a 0.06 bar.

<sup>105</sup> D. W. Kim, D. W. Kang, M. Kang, J.-H. Lee, J. H. Choe, Y. S. Chae, D. S. Choi, H. Yun, C. S. Hong, *Angew. Chem.* 2020, **59**, 22531.

de SO<sub>2</sub> incrementa gradualmente hasta llegar a 12.5 mmol g<sup>-1</sup> en 0.4 bar para llegar hasta 19.5 mmol g<sup>-1</sup> a 1 bar. La histéresis observada en la isoterma de desorción es la típica para materiales con un tipo de mesoporo uniforme. La captura de SO<sub>2</sub> a 1 bar en Mg<sub>2</sub>(dobpdc) es un poco mayor que la mostrada por otros materiales PCP como lo son el MFM-170,<sup>106</sup> MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub><sup>107</sup> y el composito CB6@MIL-101-CI,<sup>108</sup> con capturas reportadas de 17.5 mmol g<sup>-1</sup>, 18.4 mmol g<sup>-1</sup> y 17.0 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente. Además, esta captura también es superior a los PCP que tienen áreas superficiales mayores a 3000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y son estables después de la captura al SO<sub>2</sub> como por ejemplo el MFM-422(Zr) (3296 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)<sup>109</sup> y el MFM-601 (3644 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)<sup>110</sup> con capturas reportadas de 13.6 mmol g<sup>-1</sup> y 12.3 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente. Por otro lado, al comparar la captura SO<sub>2</sub> a bajas presiones (0.01 bar), hay materiales que sobrepasan los 3.37 mmol g<sup>-1</sup> que captura el Mg<sub>2</sub>(dobpdc) como lo son: MIL-160,<sup>111</sup> MFM-300-Al,<sup>112</sup> Galato de Mg y galato de Co,<sup>113</sup> y el SIFSIX-2-Cu-i<sup>114</sup> que presentan capturas de 4.2 mmol g<sup>-1</sup>, 4.65 mmol g<sup>-1</sup>, 4.48 mmol g<sup>-1</sup>, 4.16 mmol g<sup>-1</sup> y 4.16 mmol g<sup>-1</sup>, correspondientemente (ver Anexo 1 para más comparaciones). Con lo anterior es posible señalar al PCP Mg<sub>2</sub>(dobpdc) como un buen candidato para capturar grandes cantidades de SO<sub>2</sub> a 1 bar y que sobrepasa a la mayoría de los materiales bajo las mismas condiciones. Por otro lado, aunque la captura a bajas presiones no es la máxima reportada, 3.37 mmol g<sup>-1</sup> sigue siendo una cantidad considerable de SO<sub>2</sub> que lo hace competente frente a la mayoría de los PCPs reportados hasta la fecha.

Después, con el fin de calcular el calor de adsorción a bajas coberturas de SO<sub>2</sub>, se realizaron dos isotermas de adsorción de SO<sub>2</sub> a 308 K y 318 K. El valor calculado fue de -90 kJ mol<sup>-1</sup>, sugiriendo que la interacción principal en la superficie del material es

---

<sup>106</sup> G. L. Smith, J. E. Eyley, X. Han, X. Zhang, J. Li, N. M. Jacques, H. G. W. Godfrey, S. P. Argent, L. J. M. McPherson, S. J. Teat, Y. Cheng, M. D. Frogley, G. Cinque, S. J. Day, C. C. Tang, T. L. Easun, S. Rudić, A. J. Ramirez-Cuesta, S. Yang and M. Schröder, *Nat. Mater.*, 2019, **18**, 1358.

<sup>107</sup> P. Brandt, S.-H. Xing, J. Liang, G. Kurt, A. Nuhnen, O. Weingart, C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, **13**, 29137.

<sup>108</sup> (repetida) Y. Sun, J. Liang, P. Brandt, A. Spieß, S. Öztürk C. Janiak. *Nanoscale*, 2021, **13**, 15952.

<sup>109</sup> J. Li, G. L. Smith, Y. Chen, Y. Ma, M. Kippax-Jones, M. Fan, W. Lu, M. D. Frogley, G. Cinque, S. J. Day, S. P. Thompson, Y. Cheng, L. L. Daemen, A. J. Ramirez-Cuesta, M. Schröder, S. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, **61**, e2022072.

<sup>110</sup> J. H. Carter, Xue Han, F. Y. Moreau, I. da Silva, A. Nevin, H. G. W. Godfrey, C. C. Tang, S. Yang, and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, **140**, 15564.

<sup>111</sup> P. Brandt, A. Nuhnen, M. Lange, J. Mollmer, O. Weingart, C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 17350.

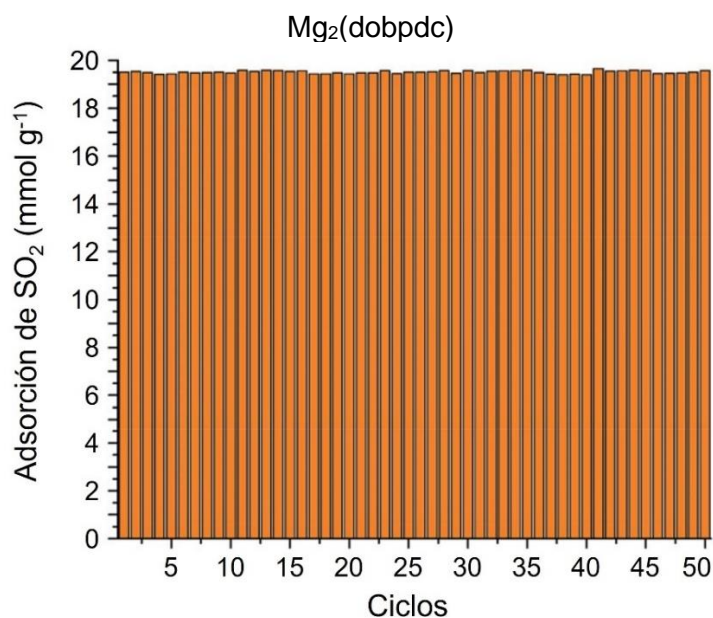
<sup>112</sup> S. Yang, J. Sun, A. J. Ramirez-Cuesta, S. K. Callear, W. I. F. David, D. P. Anderson, R. Newby, A. J. Blake, J. E. Parker, C. C. Tang, M. Schröder, *Nat. Chem.* 2012, **4**, 887.

<sup>113</sup> F. Chen, D. Lai, L. Guo, J. Wang, P. Zhang, K. Wu, Z. Zhang, Q. Yang, Y. Yang, B. Chen, Q. Rend, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 9040.

<sup>114</sup> X. Cui, Q. Yang, L. Yang, R. Krishna, Z. Zhang, Z. Bao, H. Wu, Q. Ren, W. Zhou, B. Chen, H. Xing, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1606929.

del centro metálico de  $Mg^{2+}$  con los átomos de oxígeno del  $SO_2$  ( $Mg\cdots O$ ) como se ha observado en diversos materiales PCP con centros metálicos de  $Mg^{2+}$ .<sup>115</sup> Es interesante resaltar que, a pesar de que el calor de adsorción es elevado, la desorción del gas se llevó a cabo con la aplicación de vacío ( $1.7 \times 10^{-6}$  Torr) durante 30 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se realizaron experimentos cíclicos de adsorción de  $SO_2$  a 298 K y 1 bar para investigar la estabilidad frente a la adsorción de  $SO_2$  y la capacidad de regeneración del  $Mg_2(dobpdc)$ .<sup>116</sup> Cuando se completó el primer ciclo de adsorción-desorción de  $SO_2$ , se llevó a cabo una reactivación de la muestra operando únicamente en vacío ( $1.7 \times 10^{-6}$  Torr) durante 30 minutos a 298 K. La capacidad de adsorción de  $SO_2$  se mantuvo constante durante 50 ciclos de adsorción-desorción ( $19.56 \pm 0.11$  mmol  $g^{-1}$ , véase la Figura 18). Este resultado muestra que el  $SO_2$  se libera completamente durante los siguientes ciclos sin necesidad de aplicar una gran cantidad de energía, como sucede con los adsorbentes tradicionales (*i. e.* óxidos metálicos).

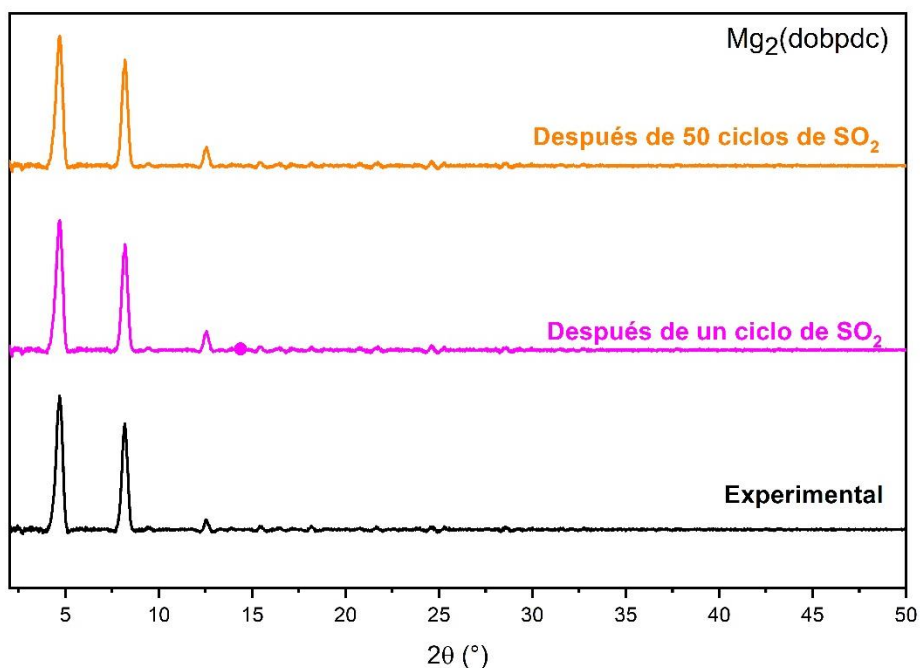
Como parte de la caracterización del material después de la exposición al  $SO_2$ , se determinó el patrón de difracción antes y después del primer ciclo y después de los 50 ciclos (ver Figura 19). Al igual que en el primer ciclo, los resultados de difracción de rayos-X después de los 50 ciclos mostraron la retención de la fase cristalina. El material presentó estabilidad estructural después de entrar en contacto con el gas.



**Figura 18.** Ciclos de adsorción-desorción de  $SO_2$  para el material  $Mg_2(dobpdc)$  realizados a 298 K y 1 bar.

<sup>115</sup> K. Tan, S. Zuluaga, H. Wang, P. Canepa, K. Soliman, J. Cure, J. Li, T. Thonhauser, Y. J. Chabal, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 4227.

<sup>116</sup> Los estudios de ciclabilidad se llevaron a cabo en colaboración con el Dr. Daryl R. Williams y Vladimir Martis del Departamento de Ingeniería Química del Imperial College London.

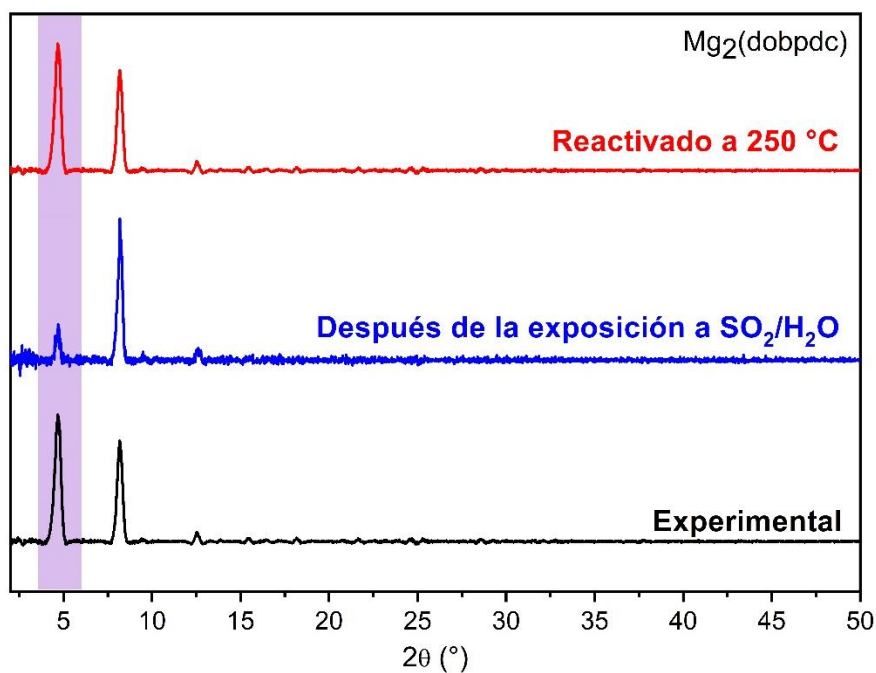


**Figura 19.** Patrón de difracción de rayos-X de polvo para  $Mg_2(dobpdc)$  después de la primera adsorción de  $SO_2$  (línea magenta) y después de 50 ciclos de adsorción-desorción de  $SO_2$  (línea naranja).

### 2.3 Análisis de adsorción de $SO_2$ en presencia de agua

Al igual que en los PCP anteriormente analizados, se realizó un experimento de exposición a  $SO_2$  en presencia de agua en un dispositivo casero (ver sección experimental, página 80). Una muestra activada de  $Mg_2(dobpdc)$  fue montada en el dispositivo generando  $SO_2$  *in situ* durante 24 horas. Esta muestra fue reactivada y expuesta a  $SO_2/H_2O$  por 24 horas en cuatro ocasiones más (cinco ciclos de exposición a  $SO_2/H_2O$  en total). Los resultados de difracción de rayos-X de polvos muestran un patrón de difracción similar al material prístino (ver Figura 20). Sin embargo, es posible observar un decremento en el pico de difracción en  $5^\circ$  ( $2\theta$ ) que se asocia a la posible retención de moléculas de agua dentro de los poros.

Para confirmar esta hipótesis, se realizó un análisis de IR para la muestra antes, al primer ciclo de adsorción de  $SO_2$ , después de la exposición a  $SO_2/H_2O$  y después de la reactivación. La Figura 21 muestra los espectros de IR obtenidos para estas muestras, en donde la presencia de moléculas de agua dentro de los poros del PCP después de los ciclos de  $SO_2/H_2O$  se confirmó por la aparición de la banda ancha localizada de  $3000\text{ cm}^{-1}$  a  $3590\text{ cm}^{-1}$  con un máximo aproximado en  $3250\text{ cm}^{-1}$  (ver Figura 21a, línea azul). Esta banda es comúnmente asociada a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H:  $\nu_{as}(OH)$  en  $3663\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_s(OH)$   $3573\text{ cm}^{-1}$  provenientes de



**Figura 20.** Patrón de difracción de rayos-X de polvo para  $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$  después de la exposición a  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$  (línea magenta) y después de la reactivación a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  (línea roja).

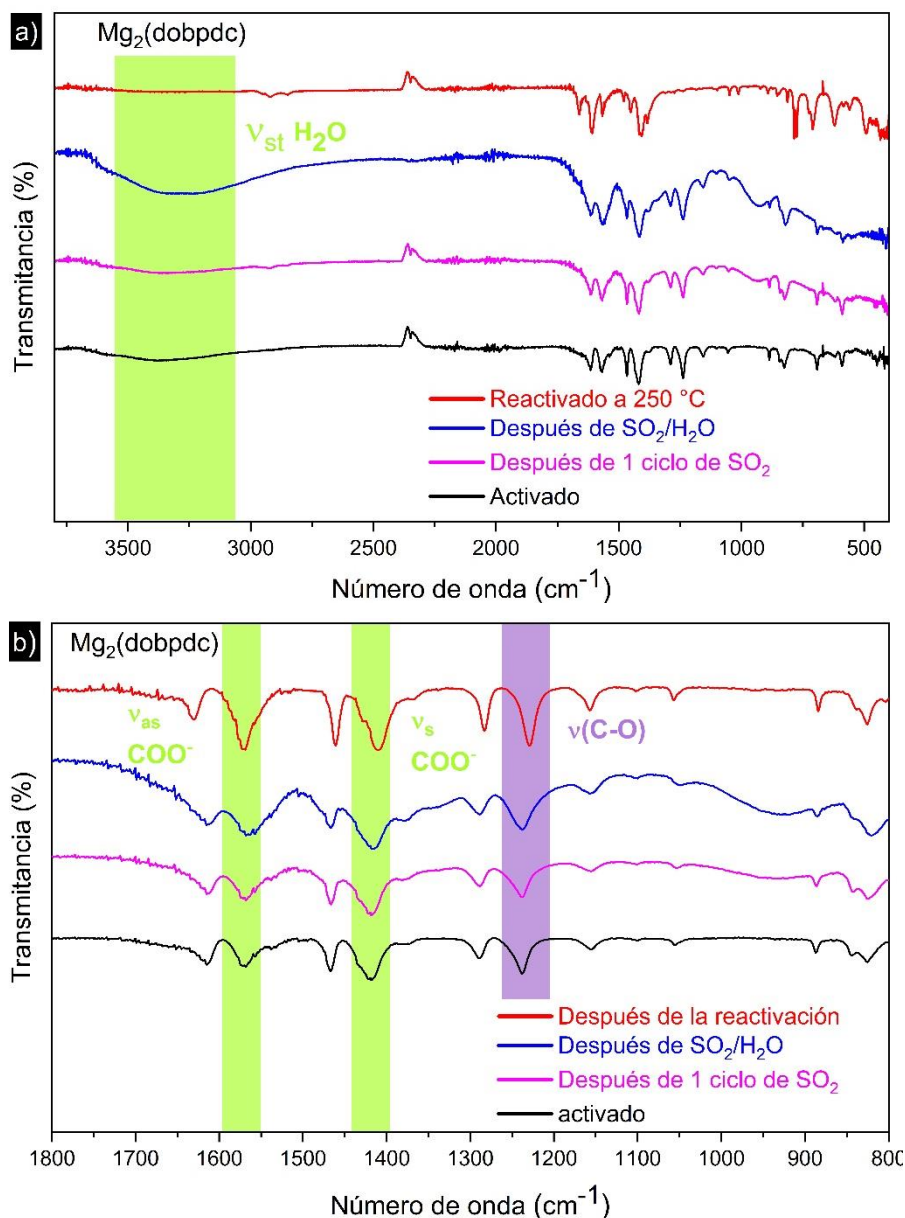
los múltiples enlaces de hidrógeno formados dentro de los poros de PCPs basados en  $\text{Mg}^{2+}$ .<sup>117, 118</sup> Además, no se observa la banda correspondiente a los carboxilatos que provienen del ligante libre (localizados en  $1655\text{ cm}^{-1}$ ), *i. e.* sin enlaces de coordinación con el  $\text{Mg}^{2+}$ , en este caso, los enlaces  $\text{Mg}-\text{O}(\text{carboxilato})$  en el  $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$  después de la exposición a  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$  se mantienen iguales y solo se aprecia un ligero ensanchamiento (ver Figura 21b).

Finalmente, los estudios de adsorción de  $\text{N}_2$  mostraron un decremento en el área superficial BET (30 %) y del volumen de poro después de la exposición a  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ , de  $\sim 3300\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  y  $1.23\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  a  $2229\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  y  $0.95\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ , respectivamente (ver sección experimental). A pesar de que se ha reportado una degradación parcial de esta PCP en presencia de agua (>70 % de humedad relativa) al producirse un ensanchamiento de los picos de difracción y un decremento en el área superficial BET ( $\sim 93\%$ ),<sup>119</sup> en este caso, la cantidad de agua es menor (40 % de humedad relativa) y se realiza a la par de la exposición al  $\text{SO}_2$ , lo que puede disminuir una interacción fuerte e irreversible  $\text{Mg}-\text{H}_2\text{O}$ , evitando el rompimiento de los enlaces del metal con los carboxilatos del ligante orgánico. Lo anterior puede ver reflejado en la pérdida de solo el 30 % del área

<sup>117</sup> K. Tan, P. Canepa, Q. Gong, J. Liu, D. H. Johnson, A. Dyevoich, P. K. Thallapally, T. Thonhauser, J. Li, Y. J. Chabal, *Chem. Mater.* 2013, **25**, 4653.

<sup>118</sup> K. Lee, J. D. Howe, L.-C. Lin, B. Smit, J. B. Neaton, *Chem. Mater.* 2015, **27**, 668.

<sup>119</sup> J. G. Vitillo, S. Bordiga *Mater. Chem. Front.* 2017, **1**, 444.



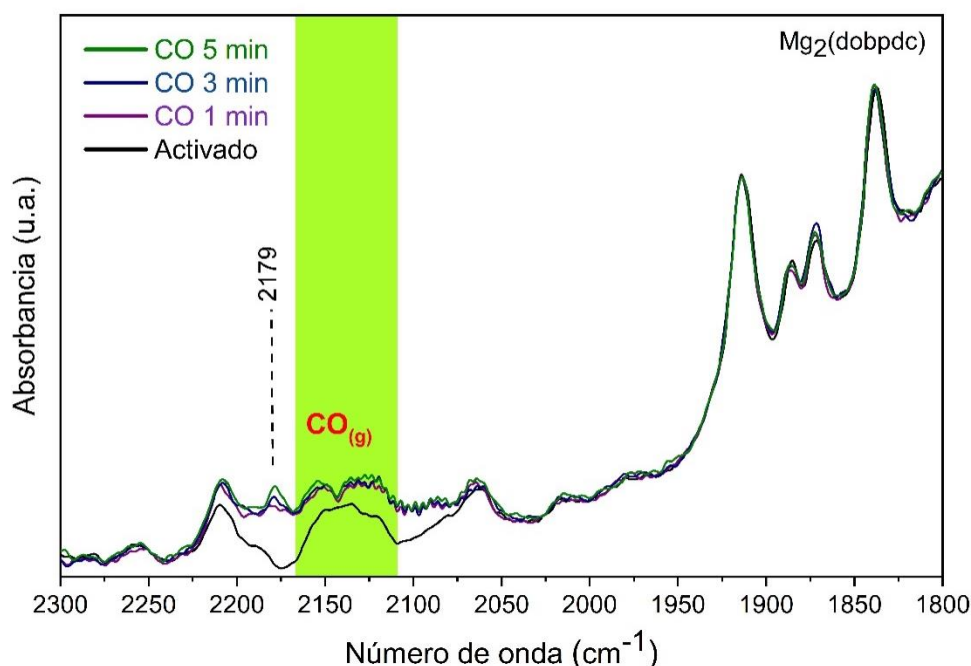
**Figura 21.** Espectros de infrarrojo en la región de a) 4000  $cm^{-1}$  a 480  $cm^{-1}$  y b) 1800  $cm^{-1}$  a 800  $cm^{-1}$  del material  $Mg_2(dobpdc)$  en diferentes condiciones: activado a 523 K (línea negra); después del primer ciclo de  $SO_2$  (línea magenta); después de la exposición a  $SO_2/H_2O$  (línea azul); y la muestra reactivada a 523 K (línea roja).

superficial en comparación con el 90 % de pérdida cuando el material fue expuesto a una cantidad de agua mayor. Sin embargo, al reactivar el material bajo las condiciones originales (573 K durante 24 horas y aplicando un vacío de  $1.7 \times 10^{-6}$  Torr), el área superficial BET retornó a su valor inicial de 3250  $m^2 g^{-1}$ , y el espectro de IR, así como el difractograma de rayos-X de la muestra reactivada concordaron con los experimentos antes de la exposición a  $SO_2/H_2O$ . Lo anterior confirma que los pequeños cambios observados son asociados a la presencia de  $H_2O$  dentro de los

poros del material. Y se sugiere una interacción simultánea del metal con las moléculas de H<sub>2</sub>O y el SO<sub>2</sub>.

#### 2.4 Estudios de espectroscopia de infrarrojo *in situ*

El PCP Mg<sub>2</sub>(dobpdc) se activó siguiendo la metodología general (ver sección experimental). Los resultados obtenidos se muestran en los espectros de infrarrojo de la Figura 22. La localización de la banda de vibración  $\nu(\text{CO})$  (2143 cm<sup>-1</sup>) al interactuar con sitios metálicos coordinativamente insaturados (CUS) depende de la naturaleza del centro metálico en la estructura del PCP. Por ejemplo, en la familia M-MIL-100 (M = Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> y Cr<sup>3+</sup>) el número de onda de la molécula de CO se observa entre 2195 cm<sup>-1</sup> y 2184 cm<sup>-1</sup>; <sup>120</sup> 2192-2173 cm<sup>-1</sup>; <sup>121</sup> y 2215-2180 cm<sup>-1</sup>; <sup>122</sup> respectivamente. Mientras que en el caso del MIL-101(Cr)-4F(1%), descrito en el Capítulo anterior, esta banda se observó en 2191 cm<sup>-1</sup>. Uno de los cambios más notorios en los modos vibracionales de CO libre al interactuar con metales divalentes es el efecto hipsocrómico de la banda



**Figura 22.** Espectros de DRIFT del Mg<sub>2</sub>(dobpdc) a diferentes tiempos de CO adsorbido a 298 K. Código de colores: material activado (línea negra); exposición a CO: un minuto (línea morada), cinco minutos (línea azul) y cinco minutos (línea verde).

<sup>120</sup> C. Volkringer, H. Leclerc, J.-C. Lavalley, T. Loiseau, G. Férey, M. Daturi, A. Vimont. *J. Phys. Chem. C* 2012, **116**, 5710.

<sup>121</sup> H. Leclerc, A. Vimont, J.-C. Lavalley, M. Daturi, A. D. Wiersum, P. L. Llwellyn, P. Horcajada, G. Férey, C. Serre, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 11748.

<sup>122</sup> A. Vimont, J.-M. Goupil, J.-C. Lavalley, M. Daturi, S. Surblé, C. Serre, F. Millange, G. Férey, N. Audebrand. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 3218.



localizada en  $\sim 2143\text{ cm}^{-1}$ .<sup>123</sup> En la interacción  $\text{Mg}^{2+}\text{-CO}$  esta banda se localiza en  $2178\text{ cm}^{-1}$ , como se ha reportado para el material CPO-27(Mg).<sup>124</sup> En consonancia con la banda vibracional dependiente del catión, observada anteriormente.<sup>125</sup>

En el caso del  $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$ , después de sólo un minuto de exposición al CO (ver Figura 23a), se observó una banda en  $2181\text{ cm}^{-1}$  con un hombro cerca de  $2178\text{ cm}^{-1}$  y  $2173\text{ cm}^{-1}$  (línea morada). A los tres minutos de exposición, la banda de  $\nu(\text{CO})$  se desplazó primero a  $2179\text{ cm}^{-1}$  (línea azul), y luego a  $2178\text{ cm}^{-1}$  con un hombro cerca de  $2173\text{ cm}^{-1}$  (línea verde). Esta banda se atribuye a la interacción del CO con el  $\text{Mg}^{2+}$ , lo que corrobora que son sitios metálicos accesibles. Además, la intensidad de esta banda se duplicó desde el primer minuto hasta los cinco minutos de exposición al CO.

Asimismo, es posible observar bandas entre  $2160\text{ cm}^{-1}$  y  $2115\text{ cm}^{-1}$ , más cercanas a las vibraciones del CO en fase gas, correspondientes a moléculas de CO adsorbidas físicamente dentro de los poros del material, véase la Figura 23b. De hecho, se ha reportado la distancia  $\text{M}^{2+}\text{-CO}$  en el material isoestructural  $\text{M}(\text{dobdc})$  ( $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ ) con distancias de  $2.604\text{ \AA}$ ,  $2.145\text{ \AA}$  y  $2.488\text{ \AA}$ , respectivamente.<sup>126</sup> La mayor distancia de enlace en el Mg se debe principalmente a que la interacción Mg-CO es primordialmente electrostática y, al no tener electrones  $d$ , no existe el fenómeno de retrodonación presente en el caso del Co y Ni. Estos resultados corroboran que: i) el sitio de unión preferente en el  $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$  es el átomo de  $\text{Mg}^{2+}$ ; ii) al ser una interacción débil, es posible que la desorción de moléculas fisisorbidas se lleve a cabo en condiciones de activación suaves, y iii) a pesar de que el CO posee una naturaleza diferente al  $\text{SO}_2$ , los sitios metálicos abiertos de  $\text{Mg}^{2+}$  son los que posiblemente interactúan primero con moléculas huésped de naturaleza polar, como el  $\text{SO}_2$  o  $\text{H}_2\text{O}$ , seguida de interacciones con las paredes del poro (ligante orgánico) e interacciones adsorbato-adsorbato.

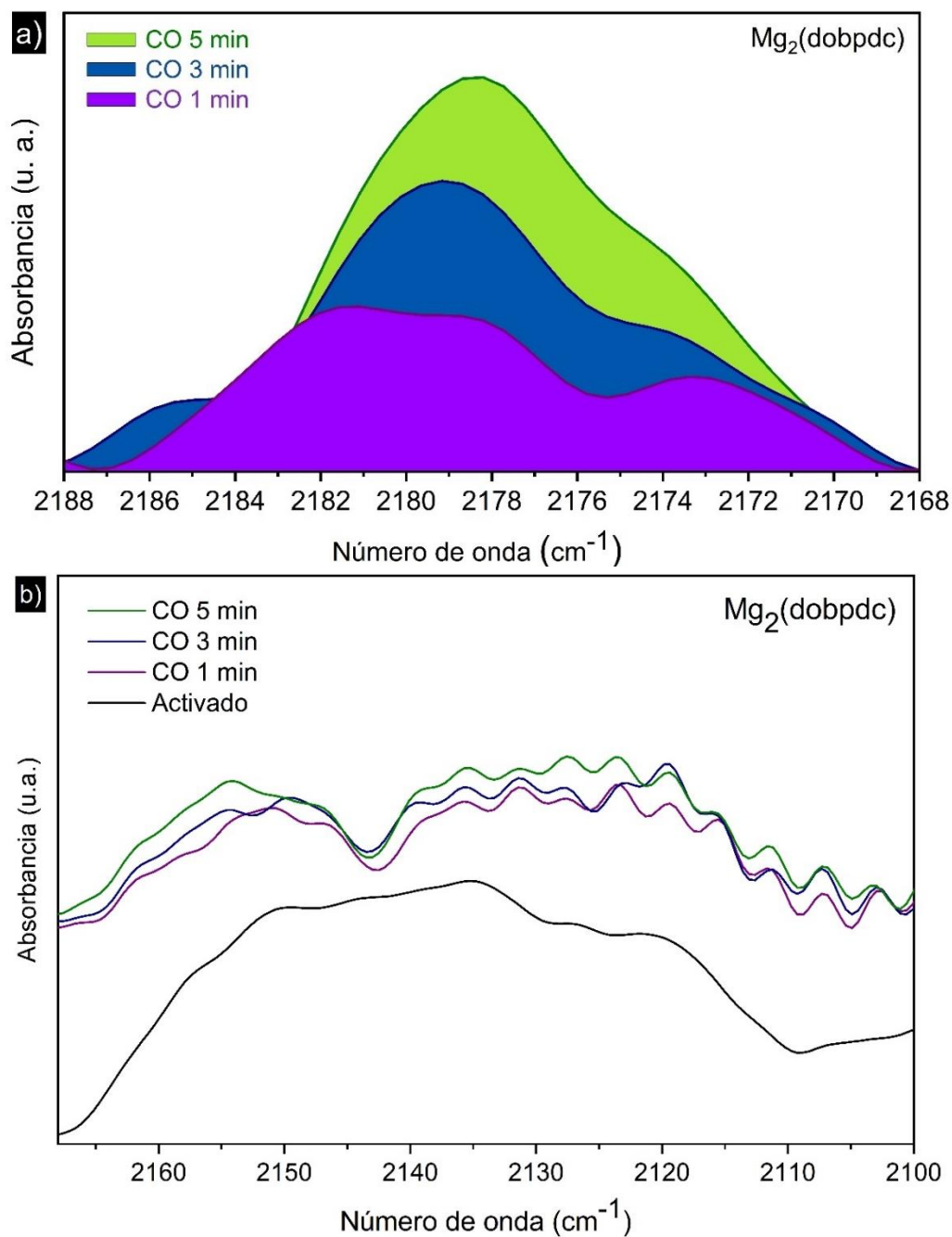
---

<sup>123</sup> F. Aubke, C. Wang, *Coord. Chem. Rev.* 1994, **137**, 483.

<sup>124</sup> E. D. Bloch, M. R. Hudson, J. A. Mason, S. Chavan, V. Crocellà, J. D. Howe, K. Lee, A. L. Dzubak, W. L. Queen, J. M. Zadrozny, S. J. Geier, L.-C. Lin, L. Gagliardi, B. Smit, J. B. Neaton, S. Bordiga, C. M. Brown, J. R. Long *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 10752.

<sup>125</sup> P. Li, Y. Xiang, V. H. Grassian, S. C. Larsen, *J. Phys. Chem. B* 1999, **103**, 5058.

<sup>126</sup> H. Kim, M. Sohail, K. Yim, Y. C. Park, D. H. Chun, H. J. Kim, S. O. Han, J.-H. Moon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, **11**, 7014.

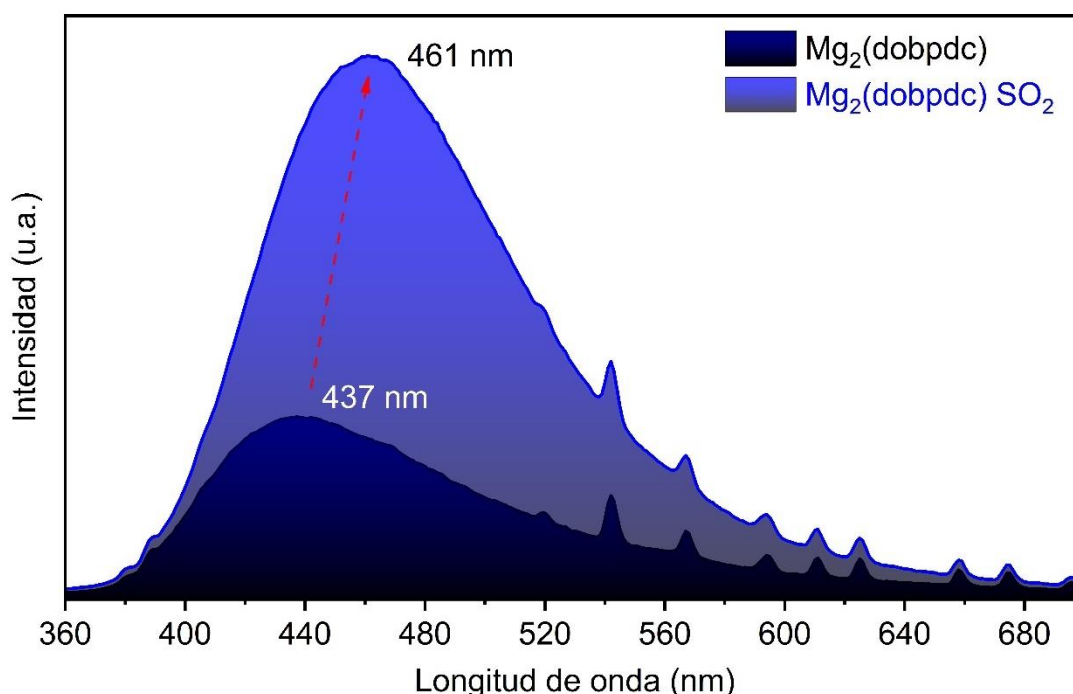


**Figura 23.** Espectros de DRIFT del  $Mg_2(dobpdc)$  a diferentes tiempos de CO adsorbido a 298 K, en la región de: a)  $2198\text{ cm}^{-1}$ -  $2169\text{ cm}^{-1}$  y b)  $2170\text{ cm}^{-1}$  -  $2100\text{ cm}^{-1}$ .

## 2.5 Estudios de fluorescencia

Con el fin de estudiar las propiedades ópticas de  $Mg_2(dobpdc)$ , se midió la emisión de la muestra por medio de espectroscopia de fluorescencia en estado sólido, antes y después de la exposición al  $SO_2$ . Los experimentos se llevaron a cabo utilizando una longitud de excitación de 320 nm (ver sección experimental para más detalles). El espectro de emisión después de la exposición al  $SO_2$  mostró cambios notorios

detallados a continuación. En el material recién activado se observó una banda centrada en 437 nm (similar al ligante orgánico H<sub>4</sub>dobpdc  $\lambda_{ex}$  = 485 nm),<sup>127</sup> mientras que, la fotoluminiscencia después de la exposición a SO<sub>2</sub> está centrada en 461 nm con un apreciable incremento en la intensidad (Figura 24). Este efecto batocrómico y aumento de intensidad puede atribuirse al efecto electrónico que el SO<sub>2</sub> ejerce sobre la estructura cuando se coordina con los centros metálicos de Mg<sup>2+</sup>. Además, el aumento de la fluorescencia después la coordinación de SO<sub>2</sub> puede asociarse a que las paredes del PCP presentan mayor rigidez tras la coordinación, impidiendo la relajación por vías no radiativas (es decir, vibraciones atómicas o de red),<sup>128</sup> dando paso al aumento en la fluorescencia.<sup>129</sup>



**Figura 24.** Espectros de emisión de Mg<sub>2</sub>(dobpdc) antes (negro) y después (azul) exposición al SO<sub>2</sub>. Las muestras fueron excitadas con luz UV de 320 nm.

<sup>127</sup> Y. Ren, W. He, W. Chen, *Polyhedron* 2022, **221**, 115827.

<sup>128</sup> H. I. Song, J. Bae, E. J. Lee, K. O. Kirlikovali, O. K. Farha, N. C. Jeong, *J. Phys. Chem. C* 2020, **124**, 13187.

<sup>129</sup> M.-X. Jiang, C.-H. Zhan, Y.-L. Feng and Y.-Z. Lan, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 92.

## 2.6 Análisis adicionales

Finalmente, mediante cálculos computacionales,<sup>130</sup> se determinó la isoterma de adsorción de SO<sub>2</sub> para este material (ver Anexo III página 90, Figuras 44 a 46). Con los resultados obtenidos de estos cálculos computacionales se determinó los sitios de adsorción preferentes del SO<sub>2</sub> al entrar en contacto con la superficie del material. Las interacciones presentes derivadas esta isoterma son principalmente Mg–O=S=O con una distancia de enlace de 2.17 Å y una energía de enlace de –80.5 kJ mol<sup>-1</sup>, en concordancia con el valor experimental mencionados anteriormente (–90 kJ mol<sup>-1</sup>). Además, está presente la interacción entre la molécula de SO<sub>2</sub> y los oxígenos provenientes del ligante dobpdc O<sub>L</sub>–O=S=O (donde L = ligante) con una distancia de 2.83 Å. Estos resultados corroboran que el principal sitio de adsorción en este material es el sitio de Mg<sup>2+</sup> coordinativamente insaturado.

---

<sup>130</sup> Los cálculos computacionales se llevaron a cabo por el Dr. Guillaume Maurin y el Dr. M. Wahiduzzaman de la Universidad de Montpellier, Francia. Los resultados fueron utilizados para elucidar un mecanismo de adsorción y respaldar los análisis experimentales.

### Capítulo 3. Adsorción de SO<sub>2</sub> dentro de tres cajas orgánicas porosas (POCs)

### 3.1 Introducción

Para estudiar la captura de SO<sub>2</sub> en materiales puramente orgánicos se evaluaron tres diferentes cajas orgánicas porosas: CC3, RCC3 y 6FT-RCC3. La POC CC3 fue reportada por primera vez en 2009 por A. Cooper y colaboradores.<sup>131</sup> Se sintetiza a partir de una reacción de condensación entre 1,3,5-triformilbenceno y 1,2-diaminociclohexano, obteniendo una caja tetraédrica con 12 grupos imina (Figura 25). Esta caja tiene cuatro ventanas triangulares con una estructura 3D microporosa permanente y un área superficial BET de 402 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Además, tiene dos principales sitios de adsorción: la cavidad intrínseca de la caja y el poro intersticial que se forma entre las ventanas de dos cajas vecinas. Este material ha sido utilizado para la captura selectiva de gases nobles,<sup>132</sup> separación de CO<sub>2</sub>,<sup>133</sup> separación de diferentes moléculas aromáticas como los isómeros de xileno.<sup>134</sup>

Por otra parte, las cajas RCC3 y 6FT-RCC3 fueron reportadas en 2014 por el mismo grupo de investigación<sup>135</sup> y son sintetizadas a partir de la caja CC3. La reducción de las iminas en CC3 con NaBH<sub>4</sub> da paso a la formación de una caja con 12 aminas en su estructura. Esta caja conserva la forma tetraédrica de la caja CC3 al estar solvatada con moléculas de disolventes residuales de la síntesis (metanol y agua), sin embargo, su desolvatación provoca el colapso de la caja convirtiéndose en un material no poroso (Figura 25b). Esto se debe principalmente al mayor grado de libertad en los enlaces N—C, al pasar de enlaces sp<sup>2</sup> a sp<sup>3</sup> después de la reducción de la imina. Para dar mayor rigidez al esqueleto orgánico en esta caja, cada uno de los seis vértices de diamina se hizo reaccionar con formaldehído para formar anillos aminales de cinco miembros (imidazolidina). La caja resultante nombrada 6FT-RCC3 (donde FT = formaldehyde tied) posee una estructura más rígida que le permite tener porosidad permanente después del proceso de activación, con un área superficial BET reportada de 396 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (ver Figura 25c). Estos materiales porosos han sido estudiados para la capturar Br<sub>2</sub>,<sup>136</sup> captura de CO<sub>2</sub>,<sup>137</sup> separación selectiva de H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>,<sup>138</sup>

---

<sup>131</sup> T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsa, A. M. Z. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* 2009, **8**, 973.

<sup>132</sup> L. Chen, P. S. Reiss, S. Y. Chong, D. Holden, K. E. Jelfs, T. Hasell, M. A. Little, A. Kewley, M. E. Briggs, A. Stephenson, K. M. Thomas, J. A. Armstrong, J. Bell, J. Busto, R. Noel, J. Liu, D. M. Strachan, P. K. Thallapally, A. I. Cooper, *Nature Mater.*, **13**, 954.

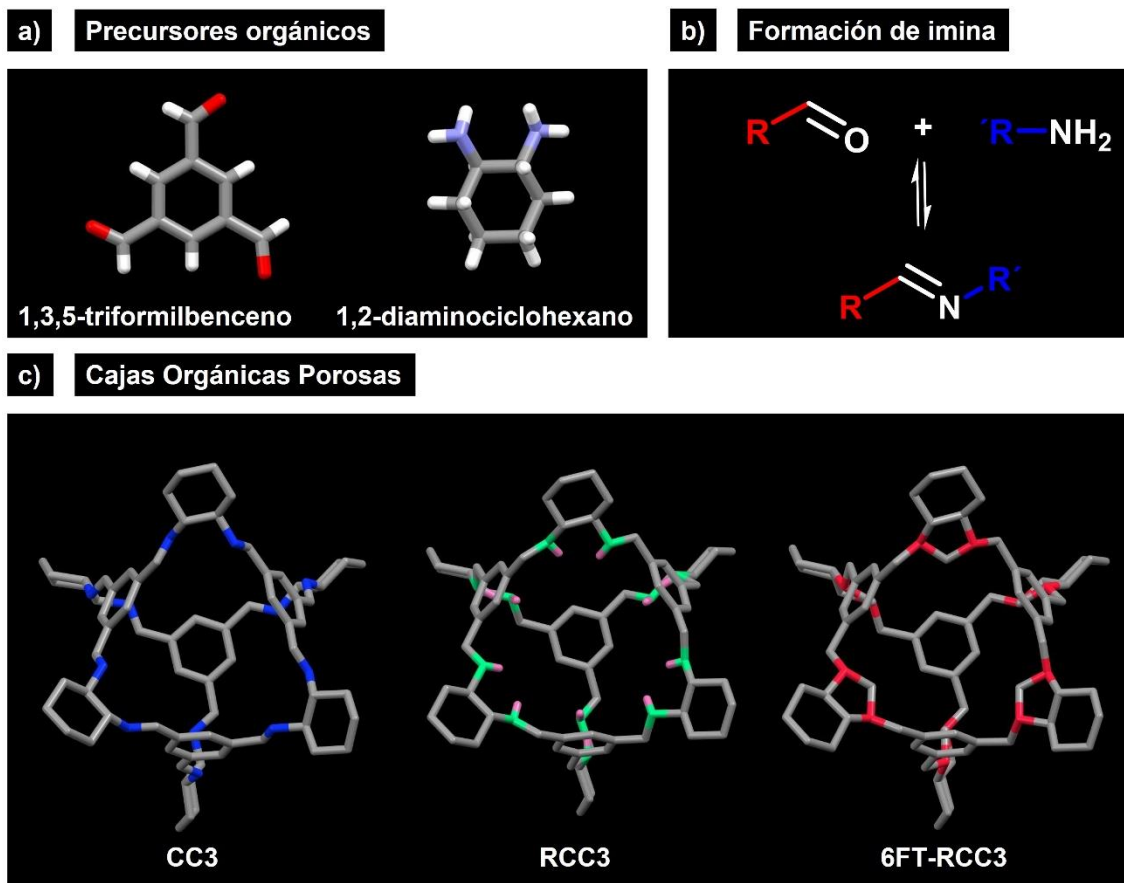
<sup>133</sup> K. Krishnan, J. M. Crawford, P.K. Thallapally, M. A. Carreon, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022, **61**, 10547.

<sup>134</sup> T. Mitra, K. E. Jelfs, M. Schmidtman, A. Ahmed, S. Y. Chong, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* 2013, **5**, 276.

<sup>135</sup> M. Liu, M. A. Little, K. E. Jelfs, J. T. A. Jones, M. Schmidtman, S. Y. Chong, T. Hasell, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 7583.

<sup>136</sup> S. Lee, I. Kevlishvili, H. J. Kulik, H.-T. Kim, Y. G. Chung, D.-Y. Koh, *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10**, 24802.

separación de diferentes mezclas de gases como  $C_2H_2/C_2H_4$ <sup>139</sup> y  $C_2H_6/CH_4$ ,<sup>140</sup> o la formación de canales de agua sintéticos selectivos a diferentes cationes.<sup>141</sup>



**Figura 25.** Estructuras cristalinas de las cajas moleculares: a) Precusores orgánicos 1,3,5-triformilbenceno y 1,2-diaminociclohexano; b) Reacción de condensación que da paso a la formación de una imina; y c) Cajas orgánicas porosas formadas a partir de los precusores orgánicos: CC3 (imina), la reducción de CC3 da paso a la formación de RCC3; la reacción de RCC3 con formaldehído da paso a la formación de 6FT-RCC3. Código de colores: C, gris; N, azul rey (imina), verde (amina secundaria) y rojo (amina terciaria); H, rosa.

<sup>137</sup> J. Lü, C. Perez-Krap, M. Suyetin, N. H. Alsmail, Y. Yan, S. Yang, W. Lewis, E. Bichoutskaia, C. C. Tang, A. J. Blake, R. Cao, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 12828.

<sup>138</sup> M. Liu, L. Zhang, M. A. Little, V. Kapil, M. Ceriotti, S. Yang, L. Ding, D. L. Holden, R. Balderas-Xicohténcatl, D. He, R. Clowes, S. Y. Chong, G. Schütz, L. Chen, M. Hirscher, A. I. Cooper, *Science*, 2019, **366**, 613.

<sup>139</sup> W. Yang, J. Wang, H. Wang, Z. Bao, J. C.-G. Zhao, B. Chen, *Cryst. Growth Des.* 2017, **17**, 6132.

<sup>140</sup> T.-U. Yoon, S. Bin Baek, D. Kim, E.-J. Kim, W.-G. Lee, B. K. Singh, M. S. Lah, Y.-S. Bae, K. S. Kim, *Chem. Commun.* 2018, **54**, 9360.

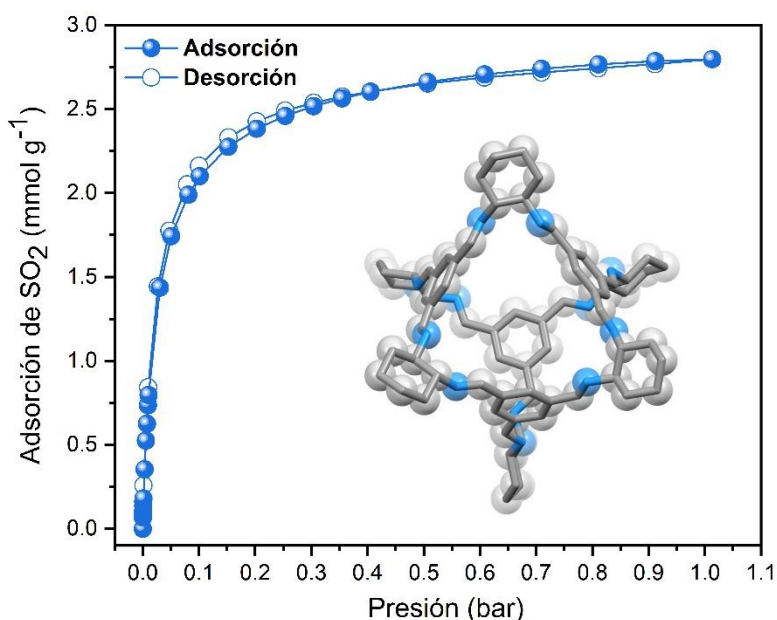
<sup>141</sup> Y. D. Yuan, J. Dong, J. Liu, D. Zhao, H. Wu, W. Zhou, H. X. Gan, Y. W. Tong, J. Jiang, D. Zhao, *Nat Commun.*, 2020, **11**, 4927.

### 3.2 Estudios de adsorción de SO<sub>2</sub>

Una vez activadas, se determinaron las isothermas de adsorción de SO<sub>2</sub> para las tres cajas porosas CC3, RCC3 y 6TF-RCC3 a 298 K y 1 bar, presentando capturas de 2.78 mmol g<sup>-1</sup>, 12.34 mmol g<sup>-1</sup> y 13.78 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente.

La caja CC3 mostró una captura de SO<sub>2</sub> baja, en comparación con los otros materiales porosos, y una isoterma de adsorción tipo I sin histéresis (Figura 26). El calor de adsorción calculado fue de 38.46 kJ mol<sup>-1</sup>, comparable con adsorciones en donde la principal interacción son los enlaces de hidrógeno.<sup>107</sup> En este caso, las interacciones intermoleculares pueden ser puentes de hidrógeno débiles tipo C—H...O=S=O). Además, el patrón de difracción obtenido después de la exposición a SO<sub>2</sub> no mostró cambios aparentes (Figura 27), lo que confirma la retención de la estructura cristalina de CC3 y la facilidad del material para desorber la molécula de SO<sub>2</sub>.

El material RCC3, que contiene aminas secundarias, presentó una captura final de SO<sub>2</sub> de 12.34 mmol g<sup>-1</sup> con una isoterma de adsorción resultante tipo II (Figura 28), característica para materiales no porosos en donde la adsorción del adsorbato en monocapa se da a la par de una adsorción en multicapas.<sup>142</sup> Asimismo, la isoterma de desorción tiene una histéresis pronunciada que puede ser atribuida al bloqueo de los

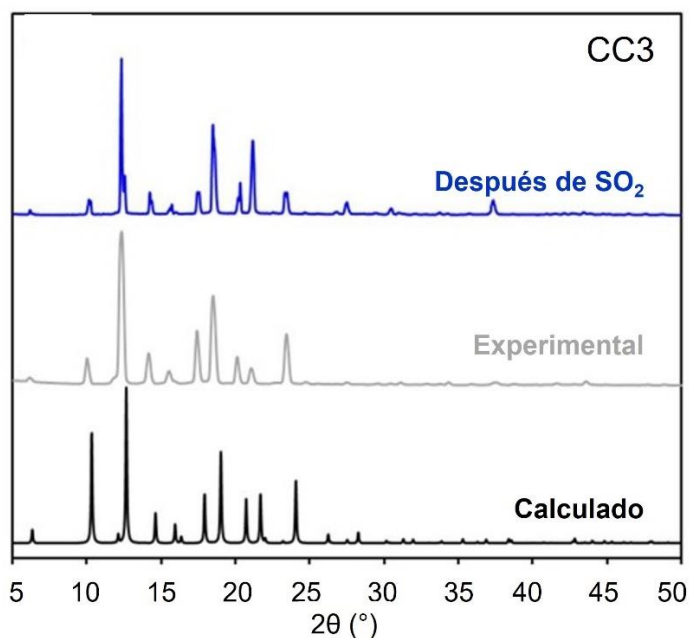


**Figura 26.** Isotherma de adsorción y desorción de SO<sub>2</sub> para la caja CC3 a 298 K y 1 bar. Los círculos llenos representan la isoterma de adsorción, los círculos vacíos representan la isoterma de desorción.

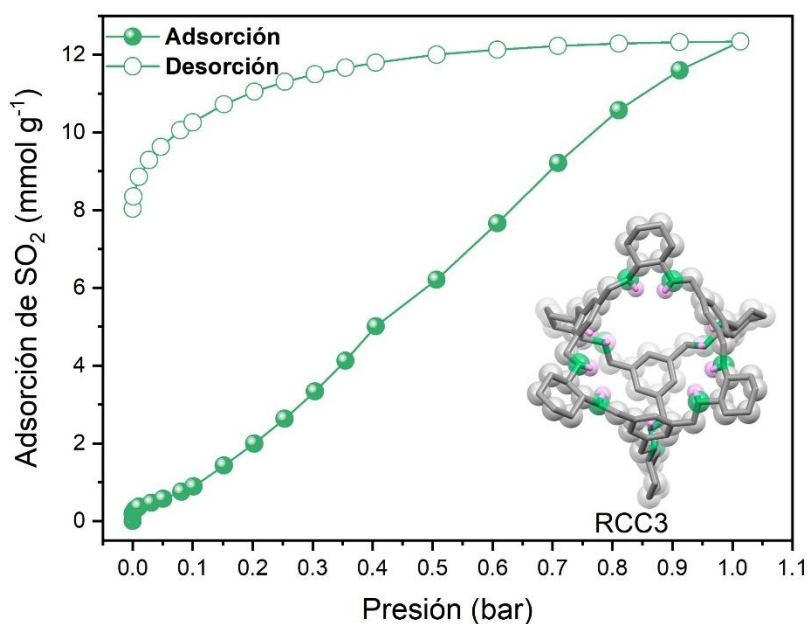
<sup>142</sup> M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, Fr. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S.W. Sing. *Pure Appl. Chem.* 2015, **87**, 1051.



poros, en un intervalo muy estrecho de ventanas del poro.<sup>134</sup> En este caso, si se considera el colapso del poro después de activar el material, la desorción de las moléculas de SO<sub>2</sub> se lleva a cabo con mayor dificultad ya que no se tienen poros uniformes por ser un material muy flexible. Por otro lado, el calor de adsorción calculado fue de 82.78 kJ mol<sup>-1</sup>, valor que se encuentra en el intervalo de interacciones



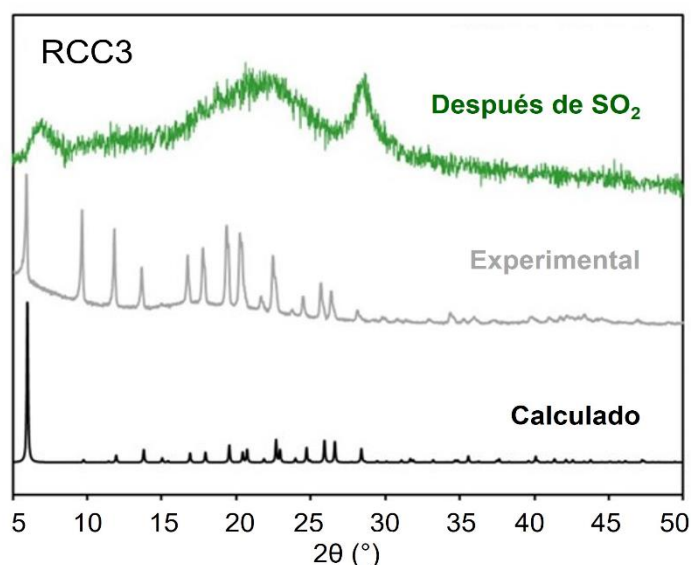
**Figura 27.** Patrón de difracción de rayos-X de la caja molecular CC3 antes y después de la adsorción de SO<sub>2</sub>.



**Figura 28.** Isotherma de adsorción y desorción de SO<sub>2</sub> para la caja RCC3 a 298 K y 1 bar. Los círculos llenos representan la isoterma de adsorción, los círculos vacíos representan la isoterma de desorción.

M-SO<sub>2</sub> (como se discutió en los capítulos anteriores) y similar al que se reporta para diferentes adsorbentes basados en grupos funcionales nitrogenados, como lo son diaminas,<sup>143</sup> resinas de Merrifield,<sup>144</sup> líquidos iónicos<sup>145</sup> y disolventes híbridos.<sup>146</sup> En todos los casos, el sitio de unión preferente para la adsorción es el átomo de N, que forma un complejo de transferencia de carga con el SO<sub>2</sub> (N→SO<sub>2</sub>). Todo lo anterior sugiere una fuerte interacción entre las moléculas de SO<sub>2</sub> y los grupos amino (R<sub>2</sub>-NH) presentes en RCC3. Además, en el patrón de difracción de rayos-X de polvos mostrado en la Figura 29 es posible observar la pérdida de cristalinidad después de la adsorción de SO<sub>2</sub>, lo que confirma una interacción fuerte entre el material RCC3 y el gas SO<sub>2</sub>. Considerando que las POCs son materiales moleculares y cada caja es una entidad discreta, el proceso de adsorción de SO<sub>2</sub> puede dar paso a la ruptura de las interacciones intermoleculares que conforman el cristal de RCC3, perdiendo la periodicidad en las unidades discretas y amorfizando el sólido.

Finalmente, el material 6FT-RCC3 presentó la mayor captura de SO<sub>2</sub> con 13.78 mmol g<sup>-1</sup>. La isoterma bien definida tipo I de esta caja (característica de materiales microporosos) presentó una histéresis pronunciada, aunque menor que en la caja RCC3 (Figura 30). Como se mencionó anteriormente, debido a la flexibilidad tanto de 6FT-RCC3 como de RCC3, se produce una histéresis de bucle abierto debido a los efectos de hinchamiento, como ya se ha observado en materiales similares.<sup>147</sup>



**Figura 29.** Patrón de difracción de rayos-X de la caja molecular RCC3 antes y después de la adsorción de SO<sub>2</sub>.

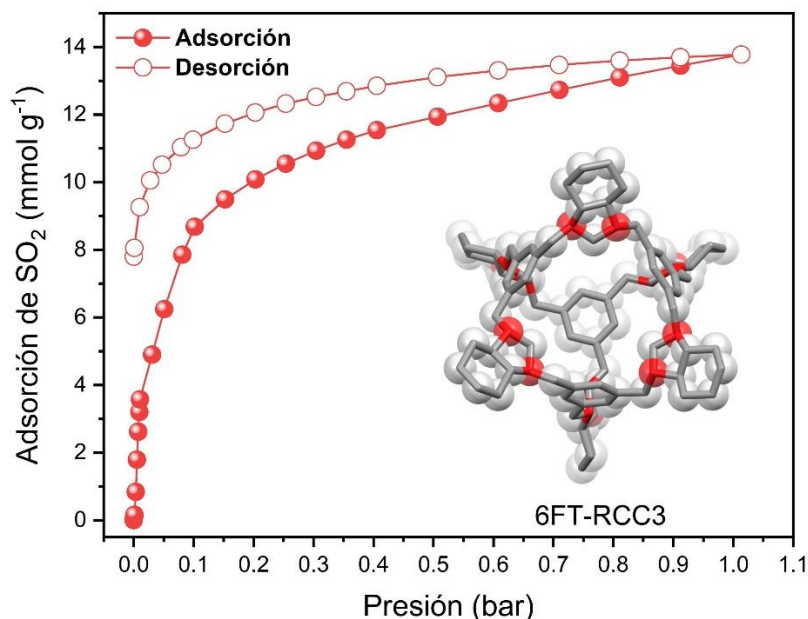
<sup>143</sup> M. Razmkhah, S. Moghadam, M. P. Chenar, F. Moosavi, *J. Mol. Liq.* 2020, **319**, 114163.

<sup>144</sup> X. Yu, J. Hao, Z. Xi, T. Liu, Y. Lin, B. Xu, *Atmos. Pollut. Res.* 2019, **10**, 404.

<sup>145</sup> L. Wang, Y. Zhang, Y. Liu, H. Xie, Y. Xu, J. Wei, *J. Hazard. Mater.* 2020, **392**, 122504.

<sup>146</sup> D. Li, Y. Yang, *J. Hazard. Mater.* 2021, **404**, 124101.

<sup>147</sup> F.-X. Coudert, A. Boutin, C. Mellot-Draznieks, A. H. Fuchs, *ChemPhysChem* 2011, **12**, 247.



**Figura 30.** Isotherma de adsorción y desorción de SO<sub>2</sub> para la caja 6FT-CC3 a 298 K y 1 bar. Los círculos llenos representan la isoterma de adsorción, los círculos vacíos representan la isoterma de desorción.

A bajas presiones de SO<sub>2</sub>, la caja 6FT-RCC3 muestra una buena capacidad de adsorción: a 0.1 bar captura 8.67 mmol g<sup>-1</sup> de SO<sub>2</sub>. Este valor es ligeramente superior al valor de 8.28 mmol g<sup>-1</sup> observado para el MFM-300(In) a 1 bar y 298 K,<sup>148</sup> un PCP con un área superficial superior al de la caja orgánica (~ 1100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> vs. 396 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Esta adsorción a bajas presiones parciales indica la posibilidad de utilizar el sólido 6FT-RCC3 para la captura de trazas de SO<sub>2</sub>. La captura máxima de SO<sub>2</sub> a 1 bar es de 13.78 mmol g<sup>-1</sup>, valor comparable con sólidos porosos como los PCP MFM-601,<sup>149</sup> MFM-190(NO<sub>2</sub>),<sup>150</sup> DUT-4<sup>151</sup> o MFM-422,<sup>152</sup> y MFM-170,<sup>153</sup> con adsorciones reportadas de SO<sub>2</sub> de 12.3 mmol g<sup>-1</sup>, 12.7 mmol g<sup>-1</sup>, 13.6 mmol g<sup>-1</sup> y 17.5 mmol g<sup>-1</sup>,

<sup>148</sup> M. Savage, Y. Cheng, T. L. Easun, J. E. Eyley, S. P. Argent, M. R. Warren, W. Lewis, C. Murray, C. C. Tang, M. D. Frogley, G. Cinque, J. Sun, S. Rudić, R. T. Murden, M. J. Benham, A. N. Fitch, A. J. Blake, A. J. Ramirez-Cuesta, S. Yang, M. Schröder. *Adv. Mater.* 2016, **28**, 8705.

<sup>149</sup> J. H. Carter, Xue Han, F. Y. Moreau, I. da Silva, A. Nevin, H. G. W. Godfrey, C. C. Tang, S. Yang, and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, **140**, 15564.

<sup>150</sup> W. Li, J. Li, T. D. Duong, S. A. Sapchenko, X. Han, J. D. Humby, G. F. S. Whitehead, I. J. Victórica-Yrezábal, I. da Silva, P. Manuel, M. D. Frogley, G. Cinque, M. Schröder, S. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 2022, **144**, 13196.

<sup>151</sup> A. López-Olvera, S. Pioquinto-García, J. A. Zárate, G. Diaz, E. Martínez-Ahumada, J. L. Obeso, V. Martis, D. R. Williams, H. A. Lara-García, C. Leyva, C. V. Soares, G. Maurin, I. A. Ibarra, N. E. Dávila-Guzmán, *Fuel*, 2022, **322**, 124213.

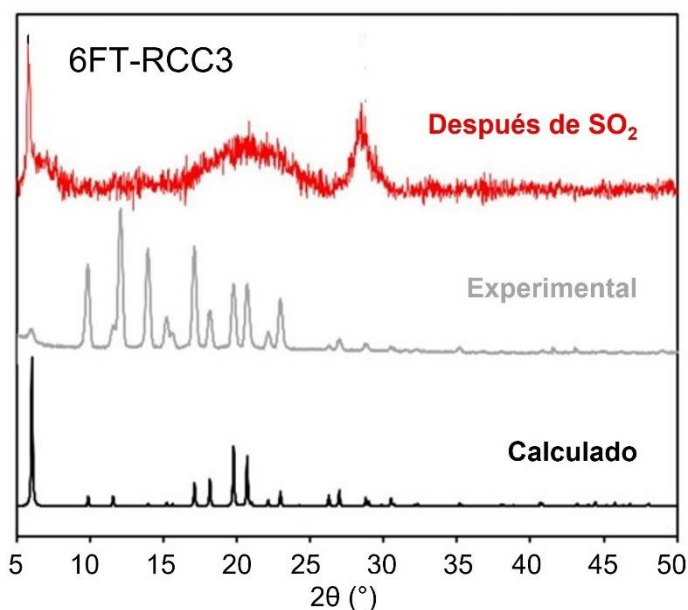
<sup>152</sup> J. Li, G. L. Smith, Y. Chen, Y. Ma, M. Kippax-Jones, M. Fan, W. Lu, M. D. Frogley, G. Cinque, S. J. Day, S. P. Thompson, Y. Cheng, L. L. Daemen, A. J. Ramirez-Cuesta, M. Schröder, S. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, **61**, e2022072.

<sup>153</sup> G. L. Smith, J. E. Eyley, X. Han, X. Zhang, J. Li, N. M. Jacques, H. G. W. Godfrey, S. P. Argent, L. J. M. McPherson, S. J. Teat, Y. Cheng, M. D. Frogley, G. Cinque, S. J. Day, C. C. Tang, T. L. Easun, S. Rudić, A. J. Ramirez-Cuesta, S. Yang, M. Schröder, *Nat. Mater.*, 2019, **18**, 1358.

respectivamente. Esos valores son relevantes pues la mayoría de los PCP supera los  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  de área superficial y presentan capturas similares a la caja 6FT-RCC3, lo cual demuestra que, a pesar de que las POCs normalmente no tienen un área superficial elevada, el uso de compuestos puramente orgánicos con grupos funcionales adecuados puede ser la mejor opción si el propósito es capturar grandes cantidades de gases contaminantes.

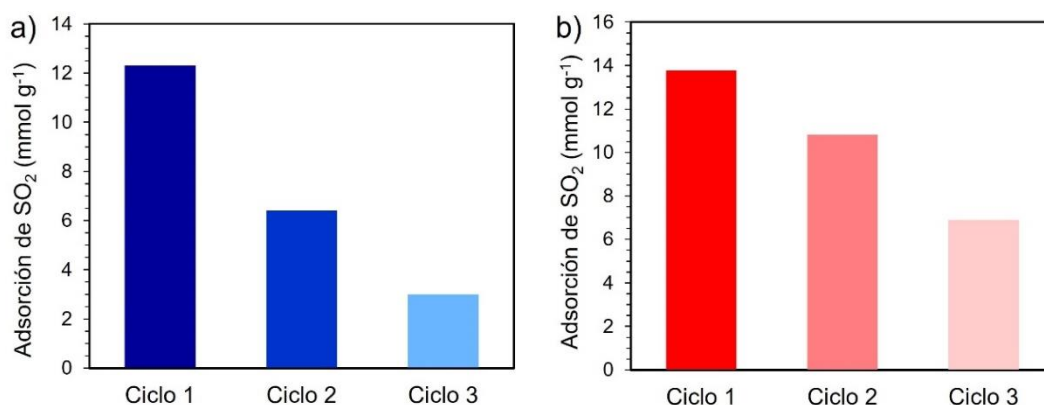
Además, al igual que en la caja RCC3, el material después de la interacción con  $\text{SO}_2$  perdió su arreglo cristalino (Figura 31) y el calor de adsorción calculado fue de  $43.03 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Valor menor a lo calculado para RCC3 ( $82.78 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), por lo que es posible que en este caso la adsorción de  $\text{SO}_2$  sea totalmente reversible.

Para corroborar la reversibilidad de cada proceso, se realizaron ciclos de adsorción-desorción en muestras activadas de RCC3 y 6FT-RCC3. Después del primer ciclo de adsorción, las muestras se activaron bajo vacío dinámico. Los resultados para ambos materiales se muestran en la Figura 32. En el caso de RCC3, la adsorción después del primer ciclo disminuyó de  $12.3 \text{ mmol g}^{-1}$  a  $6.4 \text{ mmol g}^{-1}$  en el segundo ciclo (48 %) y a  $3 \text{ mmol g}^{-1}$  en el tercer ciclo (76 %). La reactivación del material con calentamiento de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  después del primer ciclo de adsorción de  $\text{SO}_2$  mostró un comportamiento similar, demostrando que gran parte de las moléculas adsorbidas en el primer ciclo son retenidas irreversiblemente por la superficie de esta caja, considerando también la pérdida irreversible del empaquetamiento cristalino. De modo similar, la adsorción de  $\text{SO}_2$  en la caja 6FT-RCC3 disminuyó de  $13.7 \text{ mmol g}^{-1}$  a  $10.8 \text{ mmol g}^{-1}$  en el segundo ciclo (22 %) y a  $6.9 \text{ mmol g}^{-1}$  en el tercer ciclo (50 %), activando bajo vacío dinámico y

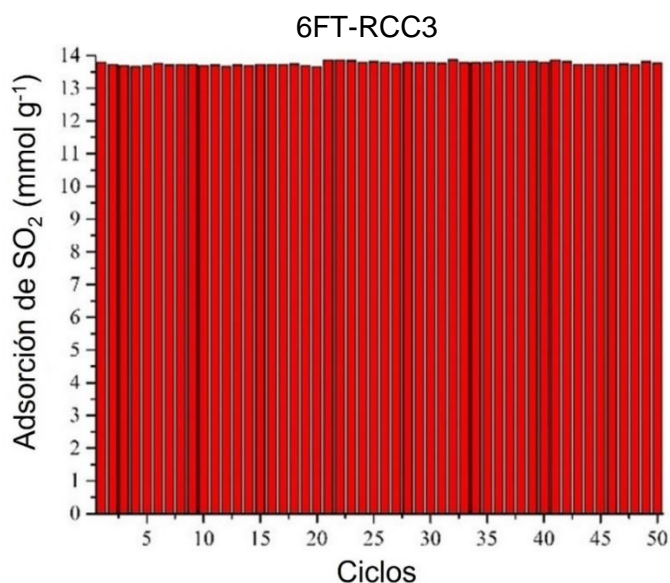


**Figura 31.** Patrón de difracción de rayos-X de la caja molecular 6FT-RCC3 antes y después de la adsorción de  $\text{SO}_2$ .

sin calentamiento, véase Figura 32b. Sin embargo, la reactivación de 6FT-RCC3 a 80 °C y con vacío mostró una retención completa de la capacidad de adsorción de SO<sub>2</sub> tras 50 ciclos de adsorción-desorción a 298 K (Figura 33).<sup>154</sup>



**Figura 32.** Ciclos de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> para el material a) RCC3 y b) 6FT-RCC3, realizados a 298 K y 1 bar. La activación después del primer ciclo se realizó únicamente bajo vacío dinámico ( $1 \times 10^{-6}$  Torr).



**Figura 33.** Ciclos de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> para el material 6FT-RCC3, realizados a 298 K y 1 bar. La activación después del primer ciclo se realizó bajo vacío dinámico ( $1 \times 10^{-6}$  Torr) y con calentamiento de 80 °C.

<sup>154</sup> Los estudios de ciclabilidad se llevaron a cabo en colaboración con el Dr. Daryl R. Williams y Vladimir Martis del Departamento de Ingeniería Química del Imperial College London.

### 3.3 Estudios de espectroscopia de IR

Posteriormente, se realizaron experimentos de saturación de SO<sub>2</sub> en las tres POC recién activadas (véase sección experimental, páginas 66 y 67) con el fin de analizarlos por espectroscopia de IR antes, después de la exposición al SO<sub>2</sub> y totalmente reactivados. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 34–36.

Las frecuencias vibracionales fundamentales de la molécula de SO<sub>2</sub> son el movimiento de flexión ( $\nu_3$ ), el estiramiento simétrico ( $\nu_1$ ) y el estiramiento asimétrico ( $\nu_2$ ) localizados en 508 cm<sup>-1</sup>, 1153 cm<sup>-1</sup> y 1368 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. La interacción del SO<sub>2</sub> y los materiales basados en aminas puede definirse a menudo como la formación de un complejo de transferencia de carga, desde el par solitario de electrones en el átomo de nitrógeno al orbital de antienlace del SO<sub>2</sub> (N→SO<sub>2</sub>). Esta interacción provoca la aparición de nuevas bandas vibracionales, como se ha descrito en diversos materiales que contienen grupos amina en los que se verifica la formación de esta especie.<sup>155, 156, 157</sup> De esta manera, es posible caracterizar los materiales CC3, RCC3 y 6FT-RCC3 después de la saturación con SO<sub>2</sub> mediante espectroscopia de IR.

Los espectros de IR obtenidos para la caja CC3 antes y después de la saturación con SO<sub>2</sub>, así como el espectro después de la reactivación del material se muestran en la Figura 34. Las frecuencias vibracionales más intensas corresponden a las vibraciones de tensión de los enlaces C=N st, H–C–H  $\delta$  (proveniente de ciclohexano) y C–N st, localizadas en 1647 cm<sup>-1</sup>, 1448 cm<sup>-1</sup> y 1159 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.<sup>158</sup> En este caso, la caja CC3 no mostró cambios aparentes después de la exposición a SO<sub>2</sub> y las vibraciones de la molécula de SO<sub>2</sub> no están presentes, sugiriendo que el SO<sub>2</sub> no se retiene en la superficie del material. Lo anterior coincide con la baja captura de SO<sub>2</sub> (2.78 mmol g<sup>-1</sup>) y la retención de la estructura cristalina vista en los difractogramas.

Por el contrario, el espectro de IR de la caja RCC3 muestra nuevas bandas tras la adsorción de SO<sub>2</sub> (véase Figura 35). Estas bandas, localizadas en 1382 cm<sup>-1</sup> y 649 cm<sup>-1</sup>, se encuentran en el intervalo reportado para el estiramiento y flexión asimétrica para el SO<sub>2</sub> gaseoso.<sup>159, 160</sup> Mientras que las frecuencias vibracionales en 1226 cm<sup>-1</sup>, 1033 cm<sup>-1</sup> y 540 cm<sup>-1</sup> están asociadas a la interacción N–S y han sido reportadas para la interacción NH<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub>.<sup>161, 162</sup> Estos resultados sugieren que la adsorción de SO<sub>2</sub> se

<sup>155</sup> D. Li, Y. Yang, *J. Hazard. Mater.* 2021, **404**, 124101.

<sup>156</sup> G.-Y. Lee, J. Lee, H. T. Vo, S. Kim, H. Lee, T. Park, *Sci. Rep.* 2017, **7**, 557.

<sup>157</sup> R. R. Lucchese, K. Haber, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, **98**, 7617.

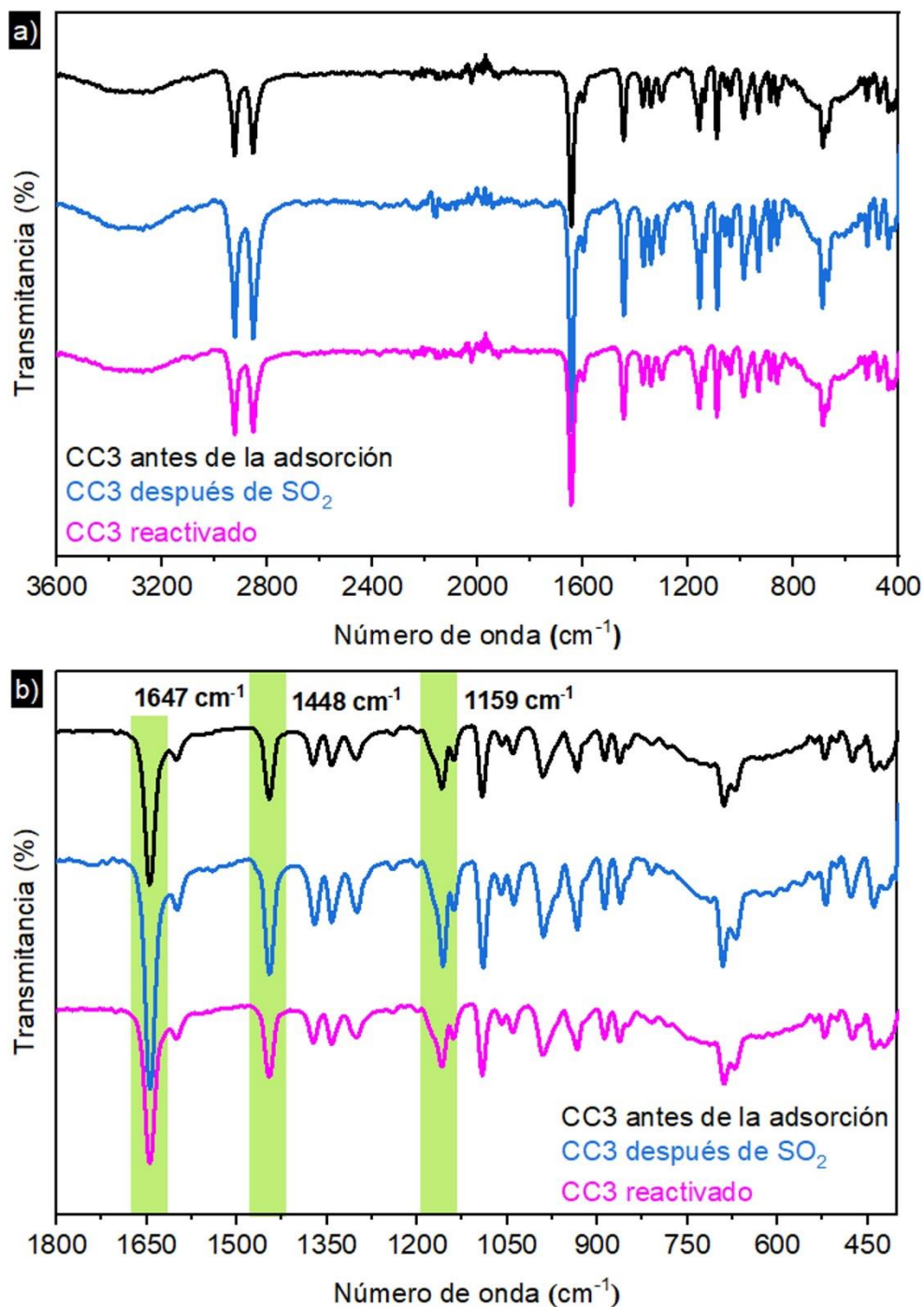
<sup>158</sup> E. Pretsch, P. Bghlmann, M. Badertscher en *Structure Determination of Organic Compounds Tables of Spectral Data*, 4<sup>a</sup> ed., Springer, Berlin, 2009, pp. 269–271, 277–280, 292–294, 296–298.

<sup>159</sup> A. G. Briggs, *J. Chem. Educ.* 1970, **47**, 391.

<sup>160</sup> T. Shimanouchi, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1977, **6**, 993.

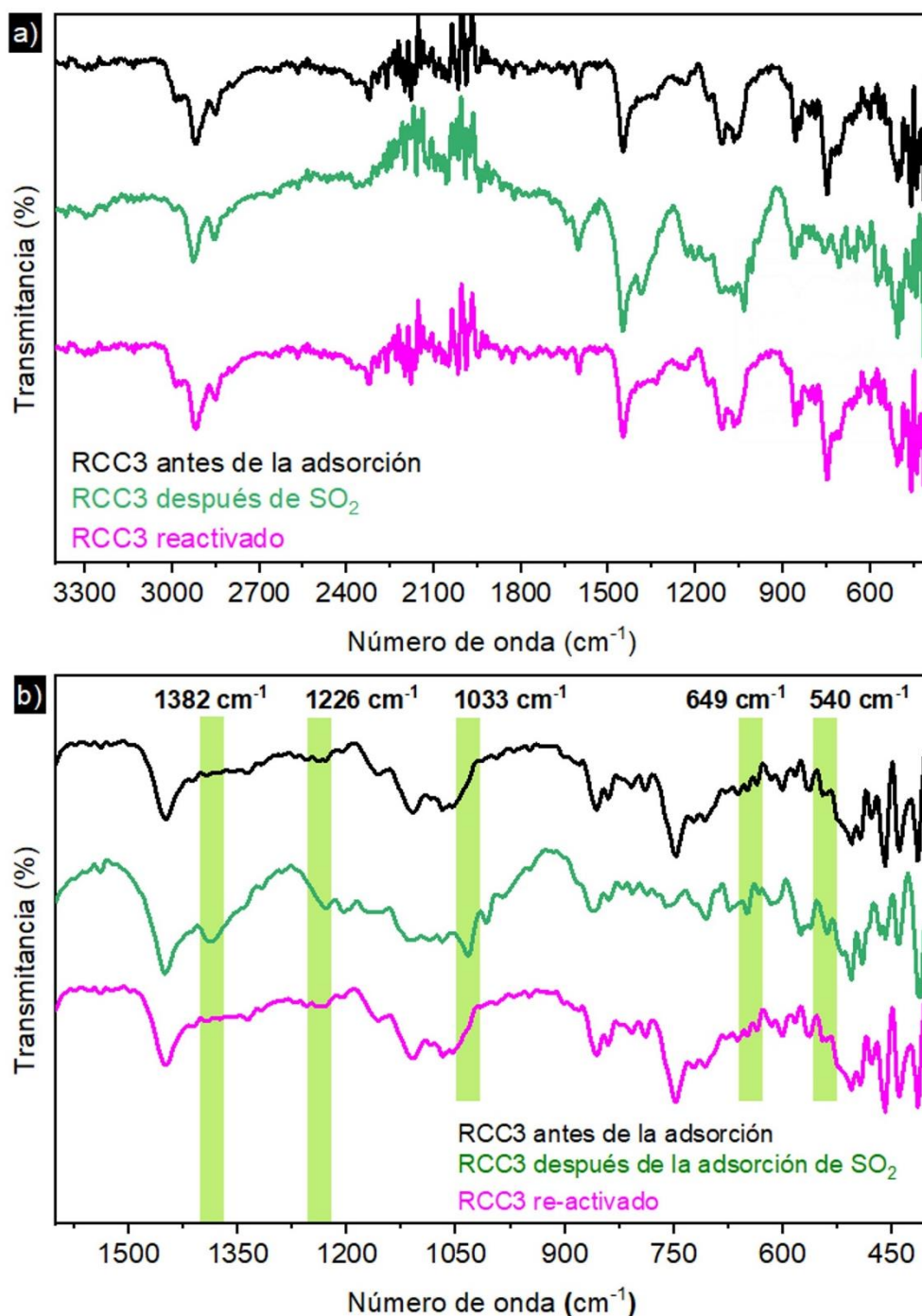
<sup>161</sup> a) T. Ford, *J. Mol. Struct.* 2009, 924.; b) L. Nord, *J. Mol. Struct.* 1983, **96**, 27.

produce principalmente por interacciones con los grupos amino ( $R_2\text{-NH}$ ), mientras que parte del  $\text{SO}_2$  interactúa como dímero dentro de los poros del material. Una vez reactivado el material las bandas del  $\text{SO}_2$  ya no son perceptibles.



**Figura 34.** Espectros de IR para la caja CC3 recién sintetizada (línea negra), después de la adsorción de  $\text{SO}_2$  (línea azul) y después de la reactivación (línea magenta).

<sup>162</sup> a) R. Steudel, Y. Steudel, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, **27**, 4385; b) M. Chai, W. Zhao, G. Li, S. Xu, Q. Jia, Y. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, **57**, 12502.

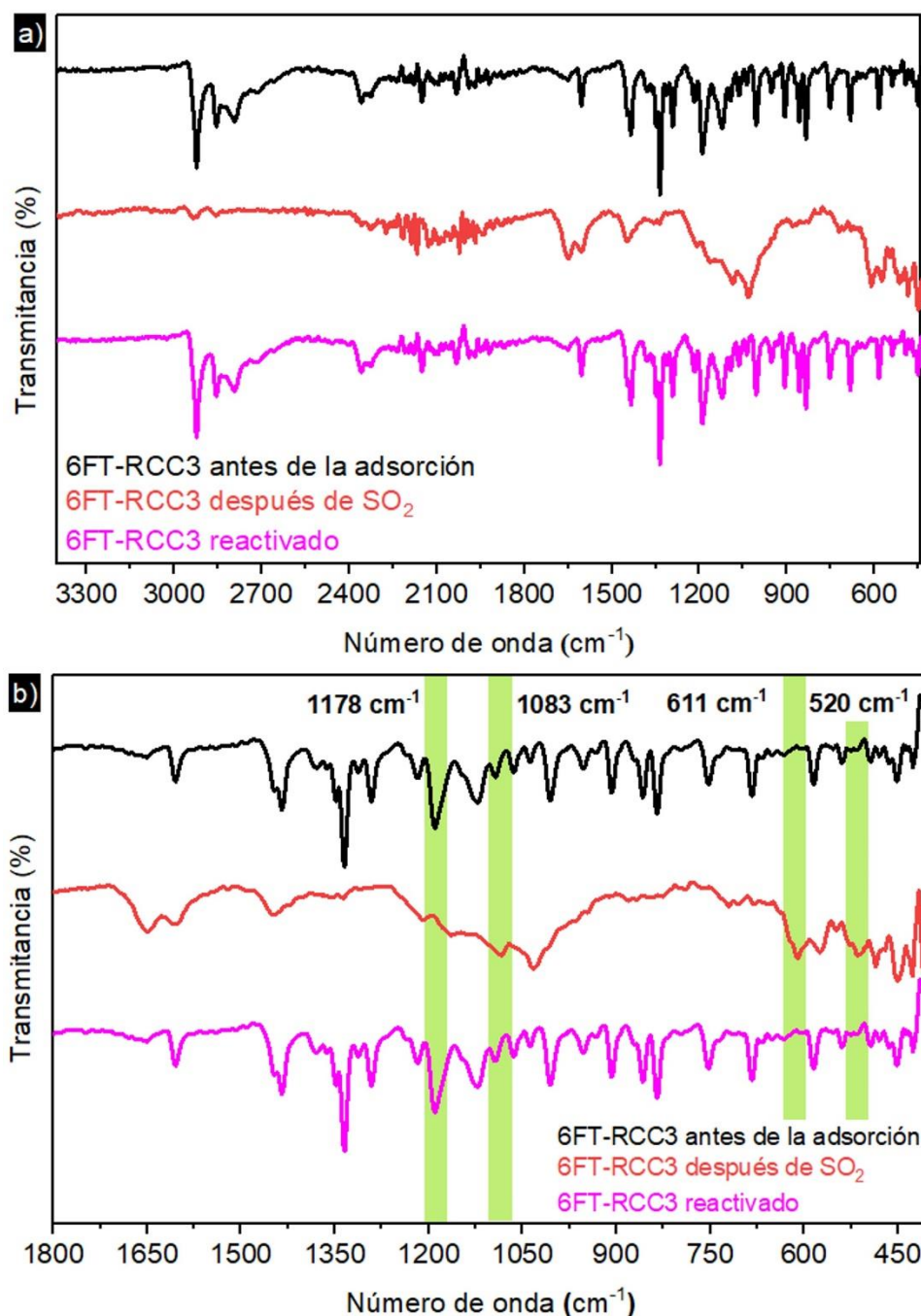


**Figura 35.** Espectros de IR para la caja RCC3 recién sintetizada (línea negra), después de la adsorción de SO<sub>2</sub> (línea verde) y después de la reactivación (línea magenta).

Finalmente, la caja 6FT-RCC3 después de la adsorción de SO<sub>2</sub>, presentó frecuencias de vibración en 1178 cm<sup>-1</sup>, 1083 cm<sup>-1</sup>, 611 cm<sup>-1</sup> y 520 cm<sup>-1</sup> que también están relacionadas con la formación del complejo N→SO<sub>2</sub> (Figura 36, línea roja). Después de la activación a 80 °C, el espectro de IR de la caja 6FT-RCC3 coincidió con el material antes de la exposición a SO<sub>2</sub> indicando que la desorción de las moléculas



del gas son completamente desorbidas. Los resultados de este análisis espectroscópico fueron consecuentes con los experimentos de ciclabilidad realizados para cada POC. Así, los grupos funcionales de cada POC tienen una afinidad por el  $\text{SO}_2$  que sigue la tendencia: amina terciaria > amina secundaria > imina, acorde con la basicidad de cada caja.<sup>163</sup>

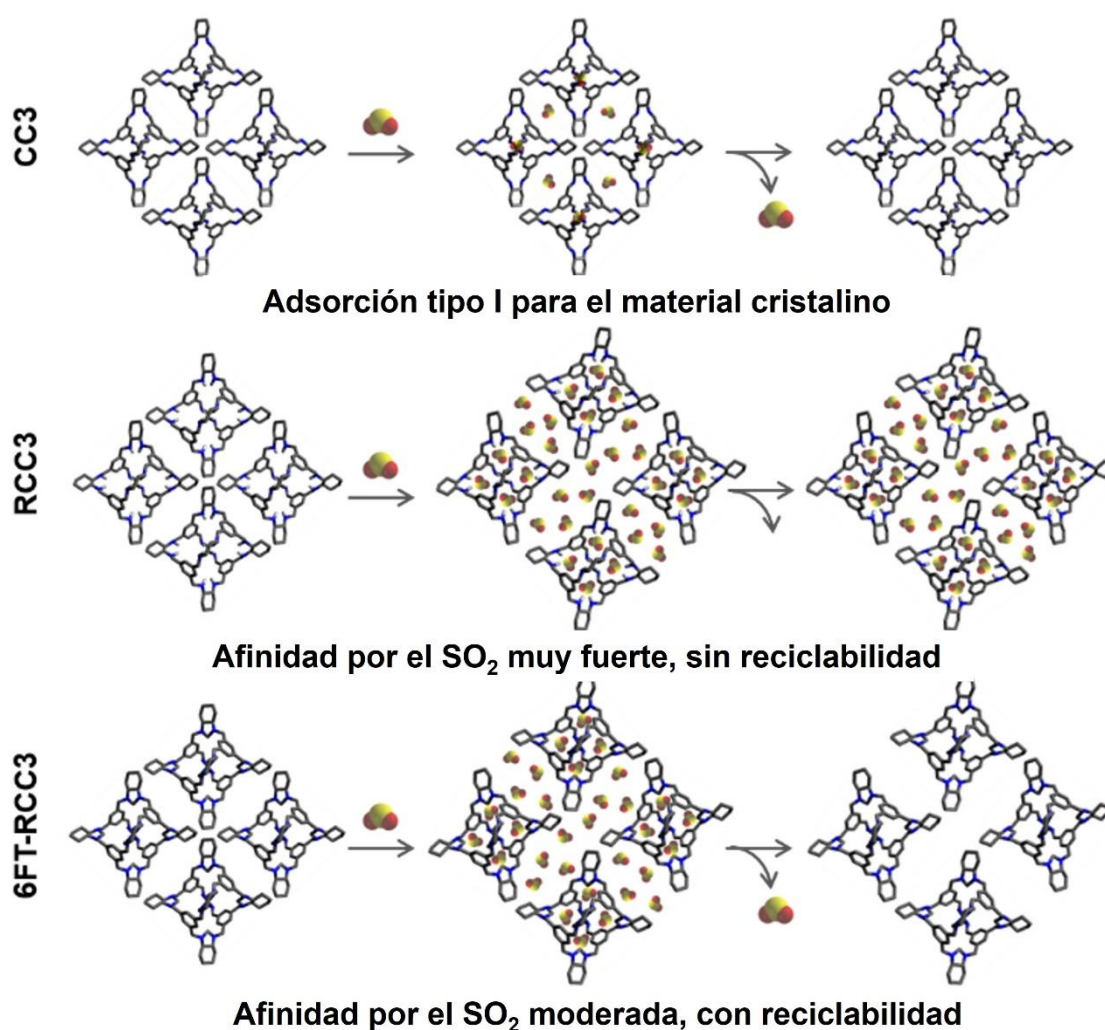


**Figura 36.** Espectros de IR para la caja 6FT-RCC3 recién sintetizada (línea negra), después de la adsorción de  $\text{SO}_2$  (línea roja) y después de la reactivación (línea magenta).

<sup>163</sup> X. Yu, J. Hao, Z. Xi, T. Liu, Y. Lin, B. Xu, *Atmos. Pollut. Res.* 2019, **10**, 404.

### 3.4 Análisis adicionales

Complementariamente, mediante cálculos computacionales,<sup>164</sup> se determinaron las energías de enlace para cada POC y el SO<sub>2</sub> (véase Anexo III, página 94). Las energías de enlace del SO<sub>2</sub> siguen la tendencia de los calores experimentales de adsorción calculados: CC3 (49.7 kJ mol<sup>-1</sup>), 6FT-RCC3 (68.6 kJ mol<sup>-1</sup>) y RCC3 (86.4 kJ mol<sup>-1</sup>). Con esto se propuso un mecanismo de adsorción para la POC que se muestra en la Figura 37.



**Figura 37.** Propuesta de tres tipos de comportamiento de adsorción de SO<sub>2</sub> dentro de las POCs CC3, RCC3 y 6FT-RCC3.

<sup>164</sup> Los cálculos computacionales se llevaron a cabo por el Dr. Ming Liu y Dra. Victoria Berryman de la Universidad de Liverpool, Inglaterra. Los resultados fueron utilizados para elucidar un mecanismo de adsorción y respaldar los análisis experimentales.

Finalmente, se utilizó la técnica de RMN  $^1\text{H}$  en disolución y  $^{13}\text{C}$  CP-MAS en estado sólido<sup>165</sup> para las cajas, antes y después de la exposición al  $\text{SO}_2$  (véase Anexo IV, páginas 96-98). Los resultados son consistentes con los análisis de FT-IR, difracción de rayos-X de polvos y los experimentos de ciclabilidad de  $\text{SO}_2$  discutidos anteriormente. Es decir, en la POC CC3 (imina), las interacciones de  $\text{SO}_2$  formadas dentro de sus poros en el proceso de adsorción son completamente reversibles, para el material RCC3 se corroboró una fuerte interacción con la molécula de  $\text{SO}_2$ , mientras que para la caja 6FT-RCC3 el número de moléculas de  $\text{SO}_2$  dentro de sus poros modifica significativamente la estructura cristalina (ver discusión de página 96).

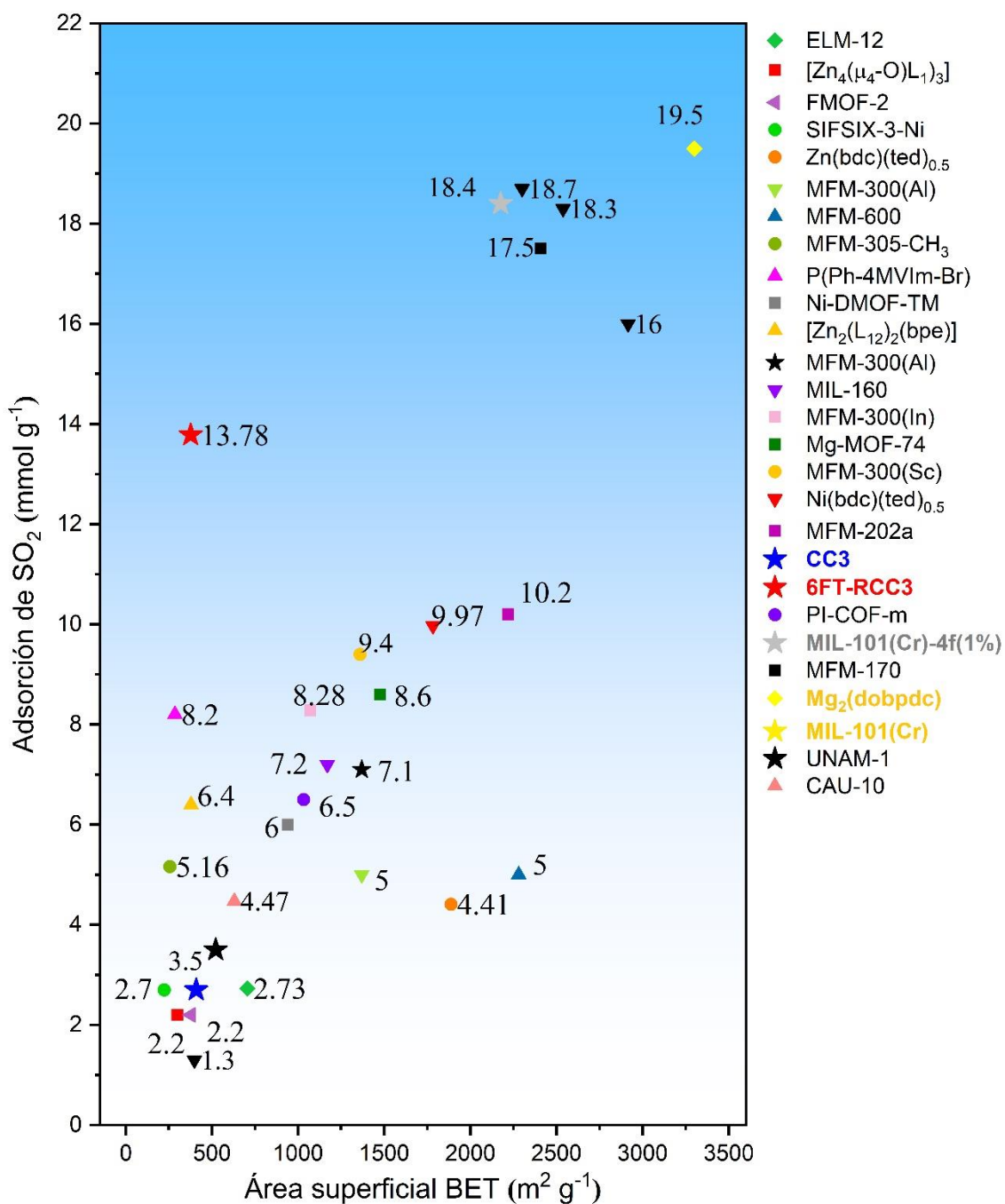
## Resumen General

En la Tabla 3 se resumen los resultados obtenidos para los seis materiales porosos analizados en el presente proyecto. Además, en la gráfica de la Figura 38 se muestra la comparación de captura de  $\text{SO}_2$  en algunos de los materiales porosos y la relación que guardan con el área superficial de cada uno.

**Tabla 3.** Resultados obtenidos del estudio de captura de  $\text{SO}_2$  para cada material a 298 K y 1 bar.

| Material                 | Captura total de $\text{SO}_2$<br>[mmol g <sup>-1</sup> ] |       | Calor<br>isostérico<br>[kJ mol <sup>-1</sup> ] | Estable frente<br>al $\text{SO}_2$ |
|--------------------------|---|-------|--|------------------------------------|
|                          | 0.1 bar   | 1 bar |  |                                    |
| MIL-101(Cr)              |   | 16.0  | —  | no                                 |
| MIL-101(Cr)-4F(1%)       | 4.9   | 18.44 | 54.3   | sí                                 |
| Mg <sub>2</sub> (dobpdc) | 7.4   | 19.5  | 36.6   | sí                                 |
| CC3                      | 2.1   | 2.78  | 38.46  | sí                                 |
| RCC3                     | 0.89  | 12.34 | 82.78  | no                                 |
| 6FT-RCC3                 | 8.67  | 13.78 | 43.03  | sí                                 |

<sup>165</sup> Estos análisis fueron realizados por el M. en C. Marco A. Vera Ramírez y el Dr. E. Lima en la UAM-Iztapalapa.



**Figura 38.** Comparación de las adsorciones de SO<sub>2</sub> (mmol g<sup>-1</sup>) con la superficie BET (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) de algunos materiales porosos a 298 K y 1 bar. Los materiales analizados en este proyecto se encuentran marcados con el símbolo de estrella: CC3, azul; 6FT-RCC3, roja; MIL-101(Cr), amarilla; MIL-101(Cr)-4F(1%), gris; y Mg<sub>2</sub>(dobpdc), negra.

## Conclusiones generales

Los PCPs estudiados para la captura de SO<sub>2</sub>: MIL-101(Cr), su derivado fluorado MIL-101(Cr)-4F(1%) y el Mg<sub>2</sub>(dobpdc) mostraron adsorciones a 298 K y hasta 1 bar de presión de 16 mmol g<sup>-1</sup>, 18.44 mmol g<sup>-1</sup> y 19.5 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente. Estos valores entran en el intervalo de los materiales que más SO<sub>2</sub> adsorben bajo esas condiciones. De hecho, el material Mg<sub>2</sub>(dobpdc) presenta el récord de captura de SO<sub>2</sub> a 298 K y hasta 1 bar de presión para un material PCP estable a este gas.

En primer lugar, los materiales sintetizados a partir de Cr(III) presentaron un comportamiento muy diferente al entrar en contacto con la molécula de SO<sub>2</sub>. Así, mientras que la estructura del PCP MIL-101(Cr) sufrió un colapso irreversible, su derivado fluorado MIL-101(Cr)-4F(1%) mantuvo su cristalinidad y porosidad, además de desorber la molécula de SO<sub>2</sub> en condiciones suaves (sin calentamiento y aplicando vacío). A pesar de que en ambos casos se utiliza una estructura metálica con un metal de alto estado de oxidación y una SBU robusta trinuclear, características de PCPs estables a gases corrosivos, el pequeño cambio de acidez en algunos centros de Cr(III) y la reducción considerable del tamaño de poro, promovieron que las interacciones adsorbato-adsorbente tuvieran una energía de enlace menor a la característica para sitios metálicos coordinativamente insaturados y el SO<sub>2</sub>.

Por otro lado, el PCP Mg<sub>2</sub>(dobpdc), que forma cadenas helicoidales de grupos Mg-O y tiene un sitio de Mg(II) libre para coordinarse con la molécula de SO<sub>2</sub>, resultó ser estable a la adsorción de SO<sub>2</sub> y también en condiciones de humedad. Además, gracias a las múltiples interacciones que se forman entre el SO<sub>2</sub> y el ligante orgánico, la interacción entre el metal y el gas tiene una energía de adsorción relativamente baja y reversible.

Finalmente, según los resultados experimentales y computacionales, las tres POCs estructuralmente relacionadas tienen comportamientos de adsorción de SO<sub>2</sub> bastante distintos, que se derivan de sus diferentes grupos funcionales, así como de sus modos de empaquetamiento en estado sólido. La caja CC3 adsorbe moléculas de SO<sub>2</sub> como un típico sólido poroso cristalino fisisortivo, en el que las moléculas de SO<sub>2</sub> se acomodan en su estructura de poros sin interacciones significativas adsorbato-adsorbente. La estructura de poros del CC3 permanece inalterada durante los ciclos de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub>. Los grupos amina del RCC3 proporcionan sitios de unión muy fuertes para las moléculas de SO<sub>2</sub> atrayendo más moléculas de gas a la estructura de poros bastante flexible del RCC3. Sin embargo, esas moléculas de SO<sub>2</sub>

son difíciles de desorber de la estructura del RCC3, debido a la alta afinidad de unión entre el SO<sub>2</sub> y el RCC3 (82,78 kJ mol<sup>-1</sup>). Por el contrario, los anillos de imidazolidina de 6FT-RCC3 parecen tener una afinidad ideal por el SO<sub>2</sub> de 43,03 kJ mol<sup>-1</sup>: pueden atraer una gran cantidad de SO<sub>2</sub> a la estructura de los poros, pero el gas adsorbido puede eliminarse fácilmente bajo vacío dinámico a 80 °C.

## Sección experimental

### Materiales y métodos

Los reactivos y disolventes fueron adquiridos a la compañía Sigma-Aldrich, así como Tecsiqum, con una pureza superior al 98 % y fueron utilizados sin purificación adicional. El N<sub>2</sub> y el SO<sub>2</sub> de grado ultrapuro (99,9995 %) se compraron a PRAXAIR.

### Síntesis de materiales porosos

Los materiales porosos utilizados en el presente proyecto fueron sintetizados en diferentes grupos de investigación. A continuación, se detalla la síntesis de cada uno de ellos.

#### Síntesis de PCPs

**MIL-101(Cr).** Se sintetizó siguiendo el procedimiento experimental reportado en la literatura.<sup>166</sup> En una autoclave de teflón se mezcló nitrato de cromo (Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 10 mmol) y ácido benceno-1,4-dicarboxílico (H<sub>2</sub>BDC, 10 mmol) en agua (50 mL). Una vez sellado, la autoclave se calentó en una estufa a 200 °C durante ocho horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, el sólido resultante se lavó con agua destilada, dimetil formamida (DMF) y finalmente con acetona para realizar el intercambio de disolvente. Este material se activó realizando un intercambiado con acetona y posteriormente calentando a 453 K durante 2 h bajo vacío dinámico.

**MIL-101(Cr)-4F(1%).** El material fue sintetizado siguiendo la metodología reportada.<sup>167</sup> En una autoclave de teflón se mezclaron CrO<sub>3</sub> (12 mmol), ácido benceno-1,4-dicarboxílico (H<sub>2</sub>BDC, 8.75 mmol), ácido benceno-2,3,5,6-tetrafluorodicarboxílico (H<sub>2</sub>BDC-4F, 3.75 mmol) y ácido clorhídrico concentrado (HCl, 12.5 mmol) en 50 mL de agua. La suspensión resultante fue sellada y calentada a 200 °C durante seis días. El sólido resultante fue lavado cinco veces con una disolución de hidróxido de sodio (NaOH, 0.8 M) y el sólido resultante fue separado por filtración y lavado con agua destilada en cinco ocasiones. Este material se activó realizando un intercambiado con

---

<sup>166</sup> D. Jiang, A. D. Burrows and K. J. Edler, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 6916

<sup>167</sup> M. L. Díaz-Ramírez, E. Sánchez-González, J. R. Alvarez, G. A. González-Martínez, S. Horike, K. Kadota, K. Sumida, E. González-Zamora, M.-A. Springuel-Huet, A. Gutiérrez-Alejandre, V. Jancik, S. Furukawa, S. Kitagawa, I. A. Ibarra, E. Lima, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 15101.

acetona y posteriormente calentando a 453 K durante 2 h bajo vacío dinámico. **Mg<sub>2</sub>(dobpdc)** se sintetizó según la bibliografía con un procedimiento ligeramente modificado.<sup>168</sup> En una celda de Pyrex de 32 mL se agregaron H<sub>4</sub>dobpdc (0,959 mmol), MgBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (2.878 mmol) y 12 mL de disolvente (DMF:EtOH = 1:1 (v:v)), la mezcla se sonicó hasta obtener una solución clara. La celda de Pyrex se selló con un tapón de PTFE y la solución se irradió en un reactor de microondas (CEM Discover) durante 20 minutos a 130 °C. Después de que la solución se enfriara a temperatura ambiente, el sólido de MOF se recolectó mediante filtración y lavados con exceso de DMF y metanol. El sólido recogido se sumergió en DMF y se calentó a 60 °C durante toda una noche. El sólido lavado se recogió por filtración y se volvió a sumergir en metanol para intercambiar el disolvente durante 3 días. En cada día, se decantó el sobrenadante y se añadió metanol fresco. Rendimiento = 284,3 mg (93 %). El Mg<sub>2</sub>(dobpdc) se activó bajo alto vacío a 250 °C durante 24 h.

### Síntesis de POCs

**CC3** se sintetizó de acuerdo con la literatura.<sup>169</sup> El diclorometano (100 mL) se colocó en capas lentamente sobre el triformilbenceno sólido (TFB, 30,86 mmol) sin agitación y a temperatura ambiente. Se añadió directamente a esta solución ácido trifluoroacético (1 mL) como catalizador para la formación del enlace de imina. Por último, se añadió una solución de (*R,R*)-1,2-diaminociclohexano (5 g, 44,64 mmol) en diclorometano (100 mL), también sin mezclar. La reacción se cubrió y se dejó reposar. A lo largo de 5 días, se agotó todo el triformilbenceno sólido y crecieron cristales octaédricos de CC3 en las paredes del recipiente de reacción de vidrio. El producto cristalino se eliminó por filtración y se lavó con etanol al 95 % / diclorometano al 5 %. Este material se activó bajo alto vacío a 80 °C durante 12 h.

**RCC3.** El RCC3 se preparó y purificó de acuerdo con lo reportado.<sup>170</sup> La jaula de imina CC3-R (0,83 mmol) se disolvió en una mezcla de CHCl<sub>3</sub> / metanol (1:1 v/v, 50 mL) por agitación. Cuando esta solución se volvió clara, se añadió borohidruro de sodio (1,00 g, 26,5 mol) y la reacción se agitó durante otras 12 horas a temperatura ambiente. A continuación, se añadió agua (2 mL) y la reacción se agitó durante otras 12 horas y se

---

<sup>168</sup> T. M. McDonald, W. R. Lee, J. A. Mason, B. M. Wiers, C. S. Hong, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 7056.

<sup>169</sup> J. T. A. Jones, T. Hasell, X. Wu, J. Bacsá, K. E. Jelfs, M. Schmidtman, S. Y. Chong, D. J. Adams, A. Trewin, F. Schiffman, F. Cora, B. Slater, A. Steiner, G. M. Day, A. I. Cooper, *Nature*, 2011, **474**, 367.

<sup>170</sup> M. Liu, M. A. Little, K. E. Jelfs, J. T. A. Jones, M. Schmidtman, S. Y. Chong, T. Hasell, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 7583.



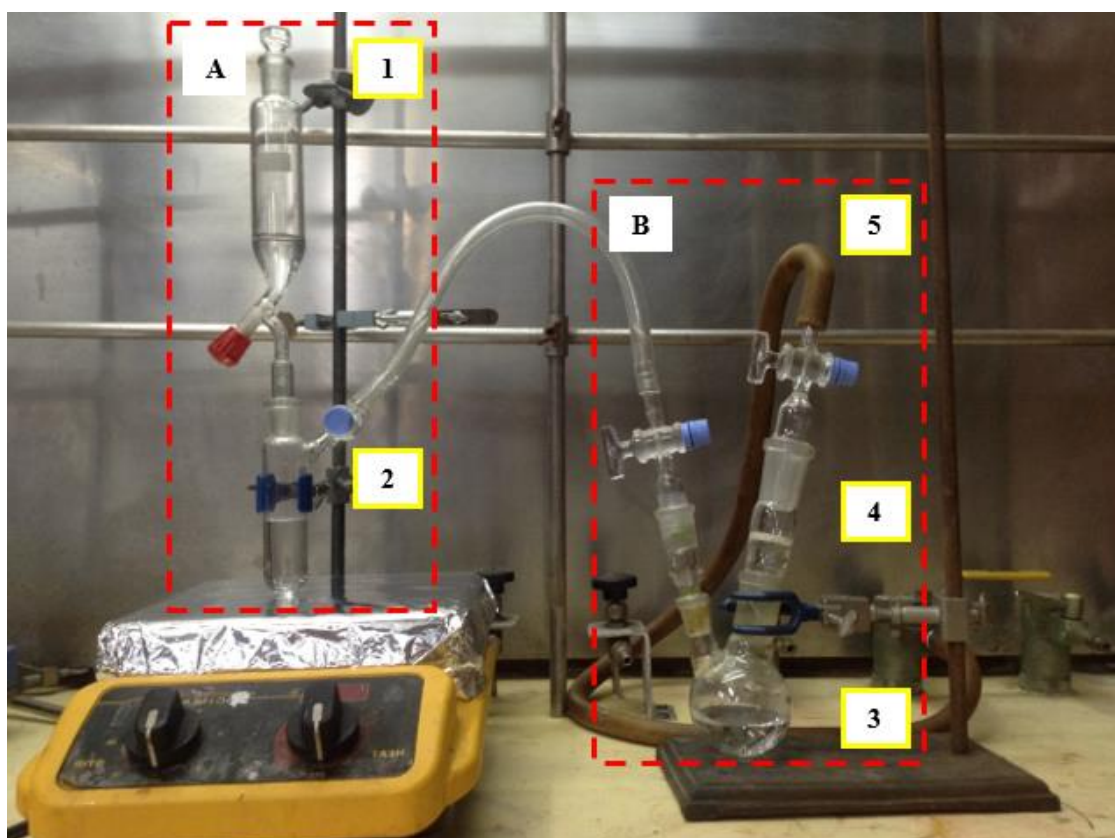
eliminó el disolvente al vacío. El sólido blanco resultante se extrajo con cloroformo (2 x 50 mL) y luego la fase orgánica combinada se lavó con agua (2 x 100 mL). La fase de  $\text{CHCl}_3$  se secó con  $\text{MgSO}_4$  anhidro antes de eliminarla al vacío. Se obtuvo RCC3 (rendimiento bruto = 900 mg, 95,1 %) como un sólido blanco. El RCC3 se purificó utilizando la reacción reversible con acetona. En un matraz de 250 mL, se disolvieron 1000 mg de RCC3 en acetona (100 mL). La solución se tapó y se dejó reposar. Los cristales obtenidos (6FT-RCC3) se recogieron después de un día por filtración y se disolvieron en una mezcla de  $\text{CHCl}_3$  /  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1:1 v/v). Se añadieron varias gotas de agua destilada a la solución y la mezcla se agitó durante otras 12 h. Tras eliminar los disolventes, se recuperó RCC3 puro (680 mg, 70,4 %). Este material se activó bajo alto vacío a 80 °C durante 12 h.

**6FT-RCC3** se sintetizó de acuerdo con lo reportado.<sup>161</sup> El paraformaldehído (52 mg, 20 eq.) disuelto en  $\text{CH}_3\text{OH}$  (10 mL) se agitó a 70 °C. A esta solución clara se añadió RCC3 (100 mg) disuelto en  $\text{CH}_3\text{OH}$  (10 mL). Al añadir el RCC3 apareció un precipitado blanco. La reacción se agitó durante 2 h más a 70 °C. Posteriormente, la reacción se enfrió a temperatura ambiente y el precipitado se recogió por filtración. Se obtuvo FT-RCC3 (52 mg, 70 %) después de lavarlo con  $\text{CH}_3\text{OH}$  (3 x 10 mL) y secarlo al vacío. Este material se activó bajo alto vacío a 80 °C durante 12 h.

## Experimentos con SO<sub>2</sub> húmedo (SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O)

Estos experimentos se realizaron en un sistema de saturación de SO<sub>2</sub> (Figura 39) que consta de dos partes principales: El generador de gas SO<sub>2</sub> (A) que corresponde a un embudo de adición que contiene ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc.) [1], conectado a un matraz Schlenk con Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(s) bajo agitación [2]; y la cámara de saturación (B), construida a partir de un matraz redondo con agua destilada [3], conectado a un adaptador de filtro de vidrio sinterizado [4] y a una línea de vacío [5].

La muestra activada previamente bajo vacío y con calentamiento (dependiendo de la temperatura particular) se coloca en el adaptador de filtro de vidrio [4]. Posteriormente, con el sistema cerrado y bajo vacío, se gotea H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lentamente sobre el Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> agitando vigorosamente. El sólido se mantiene en el sistema hasta que el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se haya vertido por completo, una vez finalizado, se evacua el sistema por medio del vacío y se retira el sólido para su posterior análisis.



**Figura 39.** Sistema casero de saturación de SO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>O para las muestras de los materiales porosos analizados.

## Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de IR se recolectaron en un espectrómetro Nicolet 6700, midiendo 36 barridos y con corrección de ruido de fondo, de 400 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Los experimentos DRIFTS se llevaron a cabo utilizando una celda PIKE DRIFTS con ventanas de ZnSe acoplada a un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS50 con un detector MCT/A. Los espectros de absorbancia se obtuvieron recogiendo 64 barridos con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Una muestra de 0.020 g fue pretratada *in situ* bajo un flujo de He a 523.15 K durante 4 h. Después de este tratamiento, la muestra fue enfriada a temperatura ambiente y, a continuación, se hizo pasar un flujo de monóxido de carbono (CO: 30  $\text{mL min}^{-1}$ ; 5 % de CO diluido en He) a través de la muestra.

## Espectroscopia de fluorescencia

Los experimentos de fluorescencia se realizaron en un espectrofluorómetro FS5 de Edinburgh Instruments acoplado al porta muestras de estado sólido SC-10 a temperatura ambiente. Las mediciones se realizaron utilizando una longitud de onda de excitación de  $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$ , con un paso alto adicional de 330 nm en el lado del detector para eliminar cualquier luz remanente de la fuente de excitación. Las mediciones se recolectaron con un tamaño de paso de 1 nm, un tiempo de permanencia de 0.50 s y dos corridas para cada espectro. El ancho de banda de excitación se fijó en 0.50 nm y el ancho de banda de emisión del detector en 3.00 nm.

## Espectroscopia de absorción UV-Vis

Los espectros de absorción se obtuvieron con un espectrofotómetro Shimadzu U-2600 a temperatura ambiente.

## Análisis térmicos

Los análisis termogravimétricos se hicieron en una termobalanza Q500 HR, TA Instruments bajo atmósfera de nitrógeno con una rampa de calentamiento de 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en un intervalo de temperaturas de 25  $^{\circ}\text{C}$  a 500  $^{\circ}\text{C}$ .

## Difracción de rayos-X de polvos

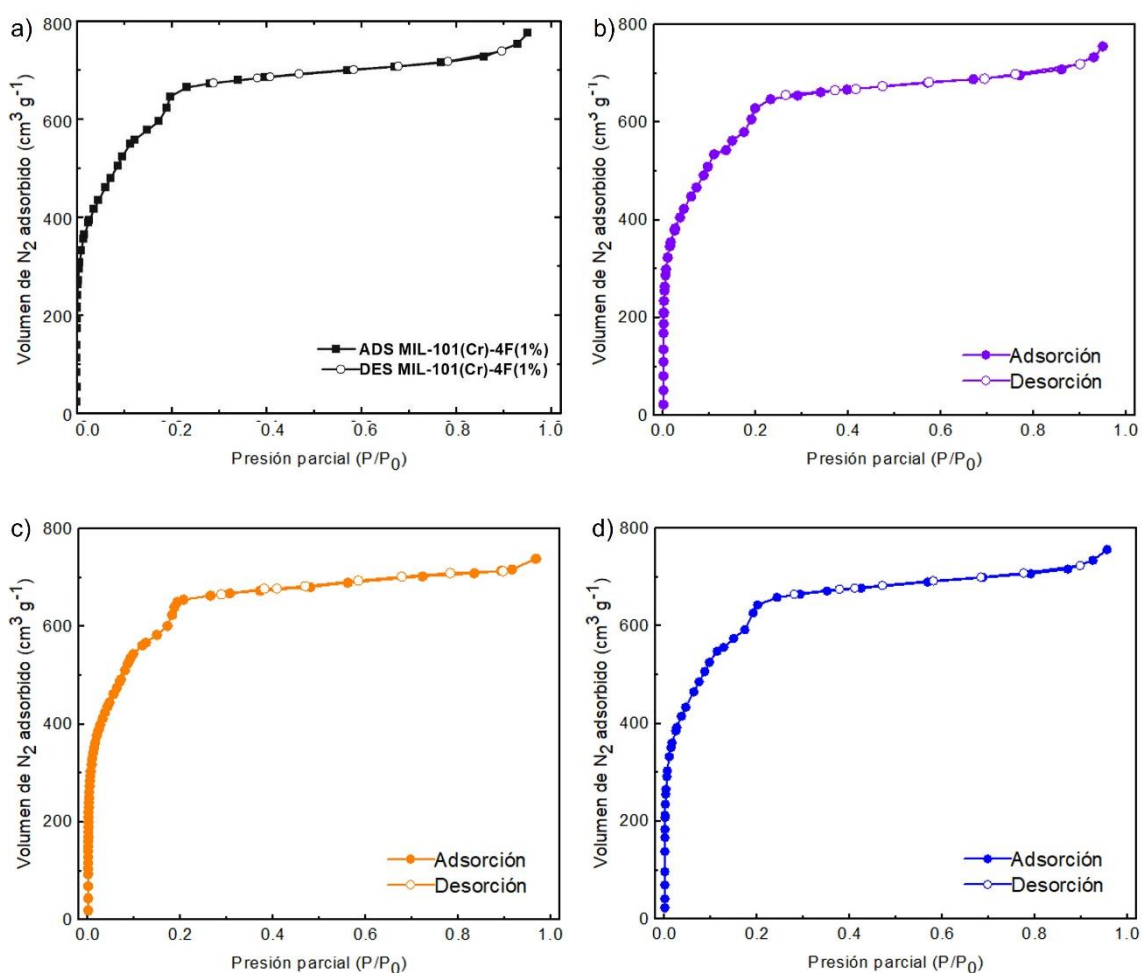
Los difractogramas de rayos-X de polvos se obtuvieron en un difractómetro Rigaku Ultima IV, con una lámpara de cobre  $\text{K}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), detector de centelleo D/TeX Ultra y un filtro de níquel, operado con un voltaje y corriente de 40 kV y 44 mA, respectivamente. Los difractogramas fueron colectados de 2 a 50 $^{\circ}$   $2\theta$  con un paso angular de 0.02 $^{\circ}$  y un tiempo de barrido de 0.08 $^{\circ}/\text{min}$ .

## Isotermas de adsorción de SO<sub>2</sub>

Las isotermas de SO<sub>2</sub> se obtuvieron a 298 K y hasta 1 bar con la ayuda de un analizador dinámico gravimétrico de sorción de gas/vapor, DVS Vacuum (Surface Measurements Systems Ltd.).

## Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>

Las isotermas de N<sub>2</sub> (hasta P/P<sub>0</sub> = 1 y 77 K) se obtuvieron en un equipo Quantachrome Autosorb MP-1 bajo alto vacío en un sistema limpio con un sistema de bombeo de diafragma.



**Figura 40.** Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K para el PCP MIL-101(Cr)-4F(1%): a) recién sintetizado, b) después de la adsorción de SO<sub>2</sub>, c) después de los 50 ciclos de adsorción/desorción de SO<sub>2</sub>, y d) después de la exposición a SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

## Resonancia magnética nuclear en disolución

Los espectros de  $^1\text{H}$  se obtuvieron a temperatura ambiente con un espectrómetro Bruker advance 400 RMN UltrashieldTM, a 400 MHz para  $^1\text{H}$ . Utilizando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

## Resonancia magnética nuclear en estado sólido

Los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS se adquirieron a una frecuencia de 75.422 MHz con una velocidad de giro de 6 kHz. Las condiciones típicas de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP-MAS para el experimento de polarización de  $^1\text{H}$ -  $^{13}\text{C}$  utilizaron un pulso  $\pi/2$  de 4  $\mu\text{s}$ , un tiempo de contacto de 1 ms, un tiempo de retardo de 5 s y al menos 20 000 barridos. Se utilizó tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

## Anexos

### I. Captura de SO<sub>2</sub> en diversos materiales porosos

A continuación, se enlista una serie de materiales porosos que han sido reportados para la captura de SO<sub>2</sub>, incluidos los materiales estudiados en el proyecto.

**Tabla 4.** Comparación de adsorción de SO<sub>2</sub> en diferentes materiales porosos a 298 K.

| Material                                  | Adsorción de SO <sub>2</sub><br>[mmol g <sup>-1</sup> ] |                   | Volumen de Poro<br>[cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ] | Densidad de empaquetamiento<br>[g cm <sup>3</sup> ] |
|---|---|-------------------|---|---|
|   | 0.1 bar   | 1 bar             |   |   |
| *FMOF-2                                   | –   | 2.2               | –   | –   |
| <b>CC3</b>                                | <b>2.1</b>  | <b>2.78</b>       | <b>0.973</b>  | <b>0.18</b>   |
| MFM-305                                   | 6   | 7                 | 0.37  | 1.2   |
| MFM-300(Al)                               |   | 7.1               | 0.38  | 1.21  |
| MIL-160                                   | 5.5   | 7.2 <sup>a</sup>  | 0.46  | 1.0   |
| *MIL-101(Cr)-NH <sub>2</sub>              | 2.2 <sup>b</sup>  | 7.3 <sup>a</sup>  | 1.34  | 0.35  |
| MFM-300(In)                               | 7.5   | 8.28              | 0.42  | 1.26  |
| MFM-300(Sc)                               | 8   | 9.4               | 0.58  | 1.04  |
| Ni(bdc)(ted)0.5                           | 4.5   | 9.97              | 0.67  | 0.96  |
| MOF-808                                   | 2.0 <sup>b</sup>  | 9.99              | 0.696   | 0.919   |
| MFM-202a                                  | 3   | 10.2              | 0.95  | 0.69  |
| MOF-808-His                               | 5.2   | 10.36             | 0.5223  | 1.26  |
| MIL-125(Ti)-NH <sub>2</sub> <sup>a</sup>  | 7.9   | 10.8              | 0.65  | 1.06  |
| SIFSIX-1-Cu                               | 8.7   | 11                | 0.68  | 1.04  |
| ECUT-111                                  | 6.4   | 11.6              | 0.63  | 1.18  |
| Fe-soc-MOF                                | 6.5   | 11.7              | 0.8   | 0.94  |
| NU-1000                                   | 2.6   | 12.2              | 1.196   | 0.65  |
| MFM-601                                   | 4.13  | 12.3              | 1.5   | 0.53  |
| <b>RCC3</b>                               | <b>0.89</b>   | <b>12.34</b>      | <b>-</b>  | <b>-</b>  |
| <b>6FT-RCC3</b>                           | <b>8.67</b>   | <b>13.78</b>      | <b>0.973</b>  | <b>0.91</b>   |
| *HKUST-1 <sup>a</sup>                     | 10.1  | 13.8              | 0.612   | 1.44  |
| MOF-808                                   | 3.6   | 14.6 <sup>a</sup> | 0.749   | 1.24  |
| MIL-100(Al)                               | 2.5   | 16.3              | 0.824   | 1.27  |
| *MIL-101(Cr)-NH <sub>2</sub> <sup>a</sup> | 4.1   | 16.7              | 1.162   | 0.92  |
| *CB6@MIL-101-Cl                           | 2   | 17.0              | 1.0   | 1.08  |
| *MIL-101(Al)-NH <sub>2</sub>              | 3.6   | 17.3              | 1.001   | 1.11  |
| *MFM-170                                  | 7   | 17.5              | 0.88  | 1.27  |

|                                |                  |                   |             |             |
|--------------------------------|------------------|-------------------|-------------|-------------|
| <b>*MIL-101(Cr)-4F(1%)</b>     | <b>4.9</b>       | <b>18.4</b>       | <b>1.19</b> | <b>0.99</b> |
| *MOF-177                       | 1.3              | 25.7 <sup>a</sup> | 1.51        | 1.09        |
| <b>*Mg<sub>2</sub>(dobpdc)</b> | <b>7.4</b>       | <b>19.5</b>       | <b>1.29</b> | <b>0.97</b> |
| *Mg-MOF-74                     | 6.2 <sup>b</sup> | 8.6               | 0.78        | 0.71        |
| *Mg-MOF-74                     | –                | 1.6 <sup>c</sup>  | 0.78        | 0.02        |
| Mg-gallate                     | 6.7              | 7.61              | 0.2         | 2.46        |

\* Material con sitios metálicos libres de coordinación. <sup>a</sup> Medido a 293 K. <sup>b</sup> Valor estimado de la isoterma. <sup>c</sup> Determinado con curvas de rompimiento (concentración de SO<sub>2</sub> = 375 ppm). <sup>d</sup> Determinado con curvas de rompimiento (concentración de SO<sub>2</sub> = 50,000 ppm).

## II. Determinación del calor isostérico de adsorción de SO<sub>2</sub>

La fuerza con la que una molécula se une a la superficie viene definida por el calor isostérico de adsorción ( $Q_{st}$ ), que está correlacionado con la interacción más fuerte entre las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente.<sup>171</sup> Para calcular este valor en cada uno de los seis materiales analizados, se utilizó el método isostérico mediante isothermas de adsorción de SO<sub>2</sub> correspondientes a dos diferentes temperaturas (298 y 308 K).<sup>172</sup>

A continuación, se describe detalladamente la metodología para el cálculo del calor isostérico de adsorción de SO<sub>2</sub>. Mediante el uso de la ecuación tipo virial (Ecuación 1) para ajustar las isothermas de adsorción de SO<sub>2</sub> a 298 y 308 K:

$$\ln\left(\frac{n}{p}\right) = A_0 + A_1n + A_2n^2 + \dots \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $p$  es la presión,  $n$  es la cantidad de adsorbato adsorbida y  $A_0$ ,  $A_1$  son los coeficientes viriales. La gráfica de  $\ln(n/p)$  contra  $n$  muestra una relación lineal a una cobertura de superficie baja. Utilizando la ecuación de Clausius Clapeyron (Ecuación 2) para una cantidad de cobertura del adsorbato fija ( $\theta$ ), se obtiene la Ecuación 4. Sustituyendo  $p$  en la Ecuación 3, con la Ecuación 1, se obtiene la expresión del calor isostérico de adsorción de la Ecuación 4. Los coeficientes viriales  $A_0$  y  $A_1$  (obtenidos de los ajustes lineales) se utilizan en la Ecuación 4 para así estimar el valor experimental de  $Q_{st}$  de cada material.

$$\left(\frac{\partial \ln(p)}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = -\frac{\Delta H_{ads}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \text{Ecuación 3}$$

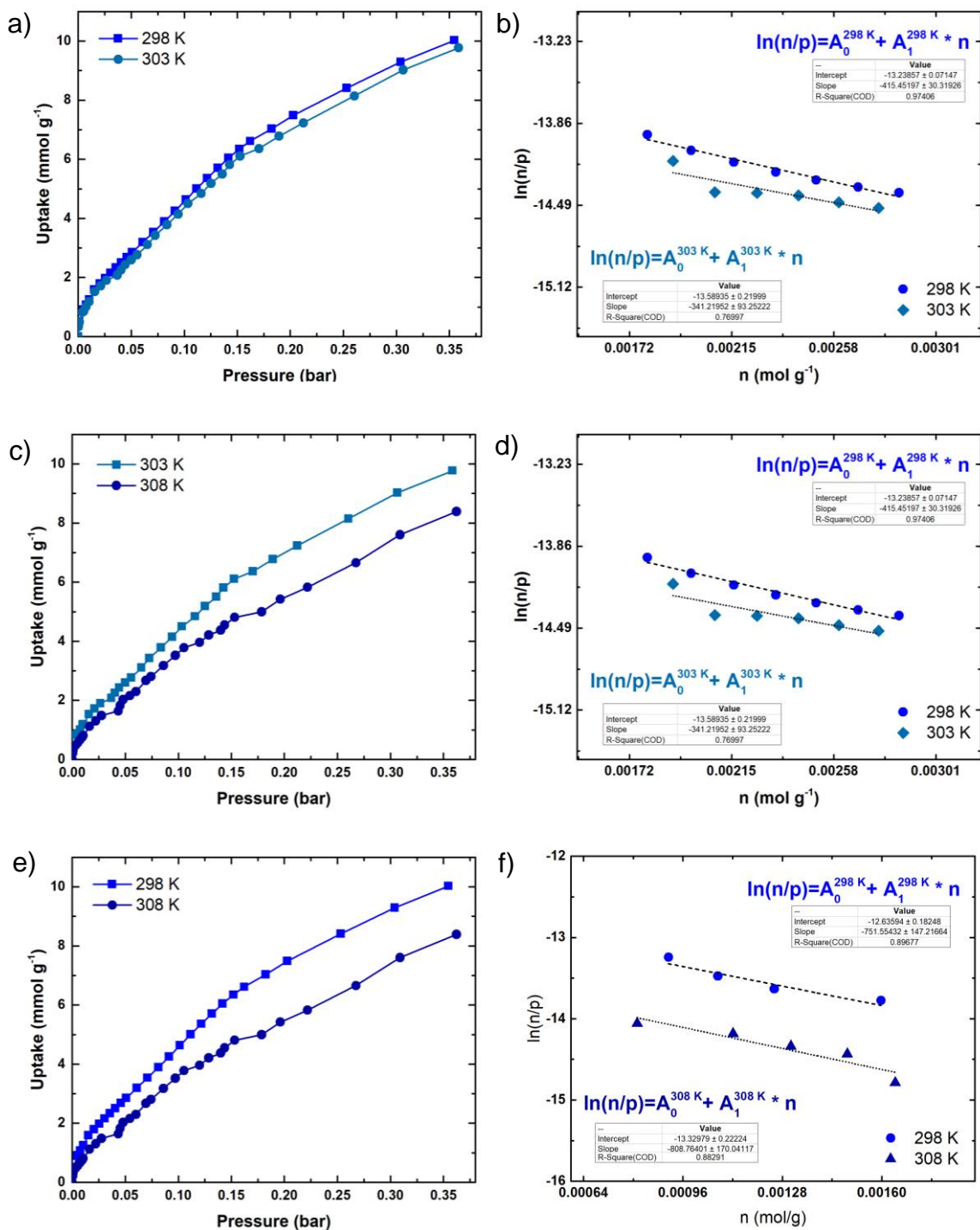
$$\Delta H_{ads} = R[(A_0^{T_2} - A_0^{T_1}) + (A_1^{T_2} - A_1^{T_1})n] \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\right) \quad \text{Ecuación 4}$$

Los resultados obtenidos para cada uno de los materiales se resumen en la Tabla 5 y las Figuras 41 a 43.

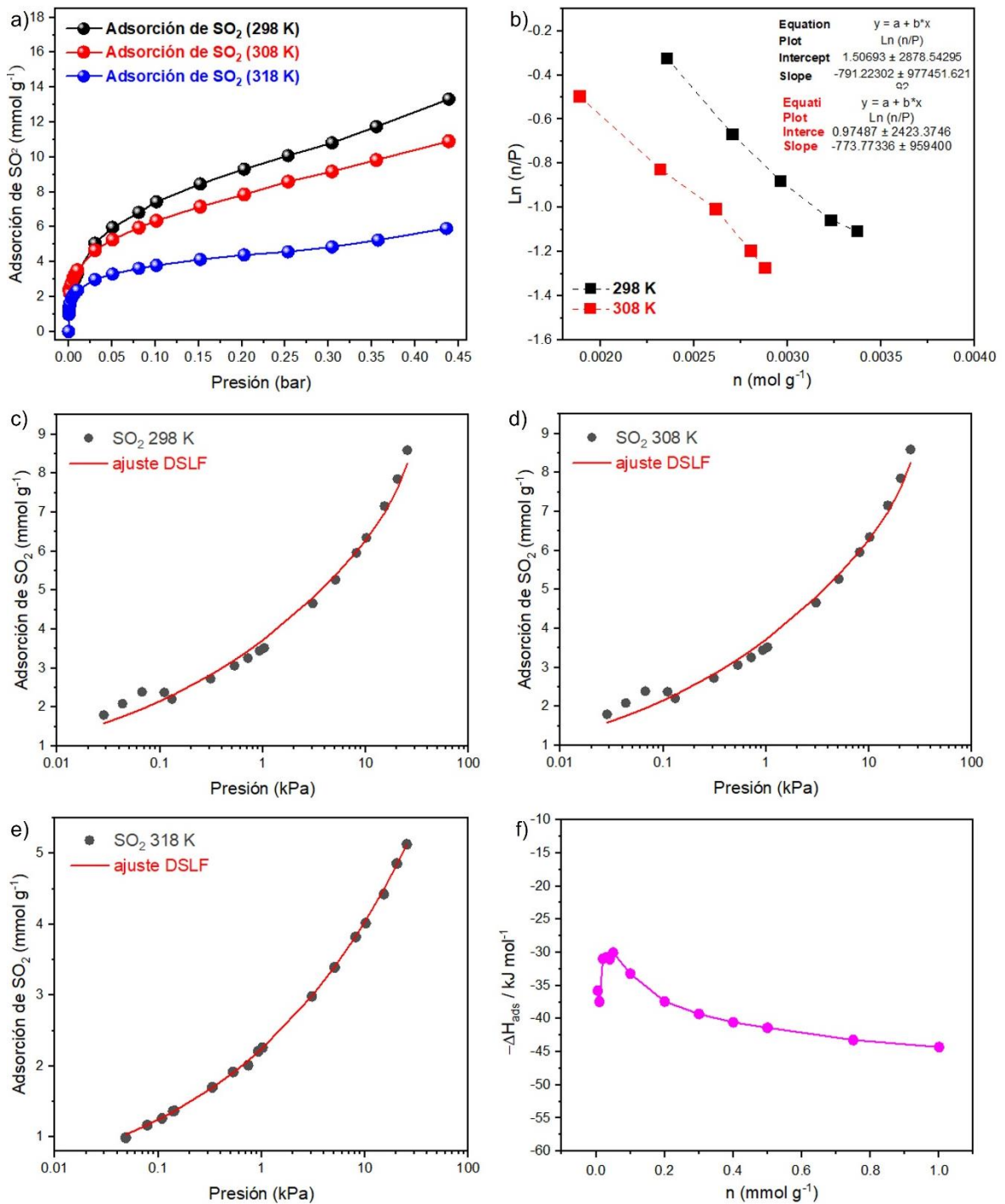
<sup>171</sup> O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki, C. S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry*, Wiley, 2019. Pág. 334.

<sup>172</sup> A. Nuhnen, C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 10295.

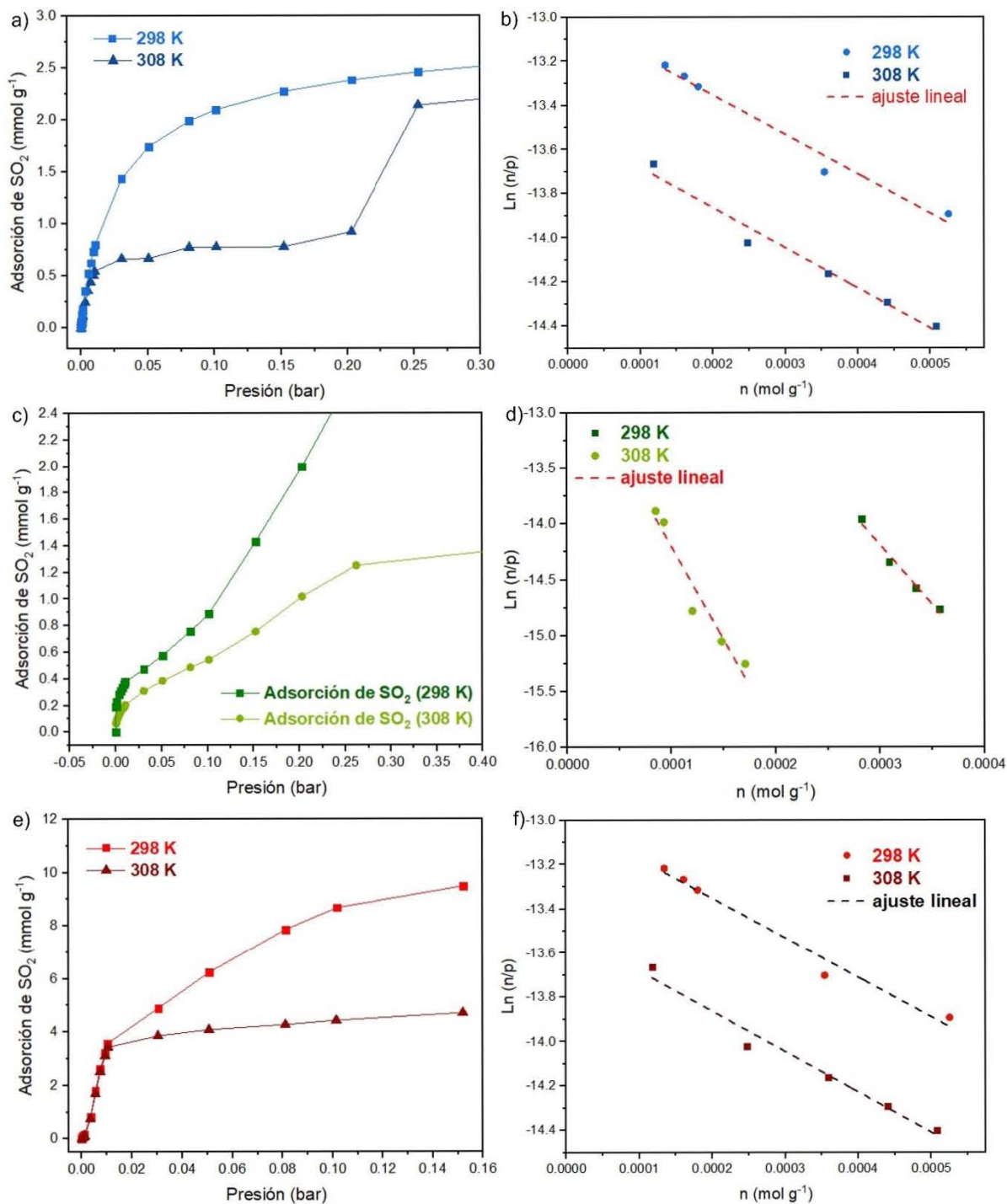




**Figura 41.** Isothermas de adsorción de SO<sub>2</sub> a: a) 298 y 303 K, c) 303 y 308 K, e) 298 y 308 K, y ajustes viriales a: b) 298 y 303 K, d) 303 y 308 K, f) 298 y 308 K para el PCP MIL-101(Cr)-4F(1%), respectivamente.



**Figura 42.** a) Isothermas de adsorción de SO<sub>2</sub> a 298 K, 308 K y 318 K; b) ecuación virial para las isothermas a 298 K y 308 K; c, d, e) Ajuste de Freundlich-Langmuir de doble sitio (DSLIF, por sus siglas en inglés) para la adsorción de SO<sub>2</sub> a 298 K 308 K y 318 K, respectivamente; f) entalpía de adsorción de SO<sub>2</sub> para el PCP Mg<sub>2</sub>(dobpdc).



**Figura 43.** a, c y e) Isothermas de adsorción de SO<sub>2</sub> a 298 K y 308 K para las cajas CC3, RCC3 y 6FT-RCC3, respectivamente; b, d y f) Ajuste virial para las isothermas a 298 K y 308 K para las cajas CC3, RCC3 y 6FT-RCC3, respectivamente.

**Tabla 5.** Valores de adsorción y calor isostérico de adsorción de SO<sub>2</sub> para cada material analizado.

| <b>Material</b>               | <b>Captura total de SO<sub>2</sub></b><br><b>[mmol g<sup>-1</sup>]</b> | <b>Calor isostérico</b><br><b>[kJ mol<sup>-1</sup>]</b> |
|-------------------------------|--|---|
| <b>MIL-101(Cr)</b>            | 17.55  | —   |
| <b>MIL-101(Cr)-4F(1%)</b>     | 18.44  | 54.3  |
| <b>Mg<sub>2</sub>(dobpdc)</b> | 19.5   | 36.6  |
| <b>CC3</b>                    | 2.78   | 38.46   |
| <b>RCC3</b>                   | 12.34  | 82.78   |
| <b>6FT-RCC3</b>               | 13.78  | 43.03   |

### III. Cálculos computacionales

El proyecto contó con la colaboración de dos grupos de investigación principales, los cuales realizaron cálculos computacionales que complementaron el trabajo experimental.<sup>173</sup> El primero, dirigido por el Prof. Guillaume Maurin (Universidad de Montpellier, Francia), realizó cálculos de DFT optimizando la estructura cristalina del Mg<sub>2</sub>(dobpdc). Mientras que el segundo, a cargo del Prof. Andrew Cooper (Universidad de Liverpool, Inglaterra) y el Prof. Ming Liu (Universidad de Zhejiang, China), realizaron los estudios computacionales en las POCs para calcular las energías de enlace con el SO<sub>2</sub>.

A continuación, se describen a detalle los métodos utilizados por cada grupo de investigación.

#### Mg<sub>2</sub>(dobpdc)

**Optimización de la estructura mediante DFT.** Los cálculos periódicos de DFT para optimizar los modelos de estructura cristalina de los MOF vacíos de Mg<sub>2</sub>(dobpdc) y cargados con SO<sub>2</sub> se realizaron utilizando el Vienna Ab initio (VASP) empleando conjuntos de bases de ondas planas y potenciales de onda aumentada por proyector (PAW).<sup>174, 175</sup> La aproximación de gradiente general (GGA) al funcional de intercambio-correlación según Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)<sup>176</sup> en una combinación de la corrección empírica de dispersión de Grimme con amortiguamiento Becke-Johnson (DFT-D3/BJ).<sup>177,178</sup>

Las posiciones atómicas y los parámetros de red de las estructuras se optimizaron cuando la energía convergió a 0,001 eV A1. Se utilizó un corte en la base de onda plana de 600 eV junto con un muestreo de 2 2 5 puntos k Monkhorst-Pack (es decir, una resolución del espacio k de 0,2 A1) del espacio recíproco. Además, se extrajeron las cargas parciales atómicas de los átomos de la estructura Mg<sub>2</sub>(dobpdc) para la estructura cristalina optimizada PBE con el método DDEC (cargas electrostáticas y químicas derivadas de la densidad) utilizando el programa DDEC6.<sup>179, 180, 181</sup>

---

<sup>173</sup> Es importante resaltar que nuestro grupo de investigación no realiza ningún cálculo y se utilizaron los datos obtenidos de ellos de manera complementaria.

<sup>174</sup> G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1996, **54**, 11169.

<sup>175</sup> G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, **59**, 1758.

<sup>176</sup> J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.

<sup>177</sup> S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104.

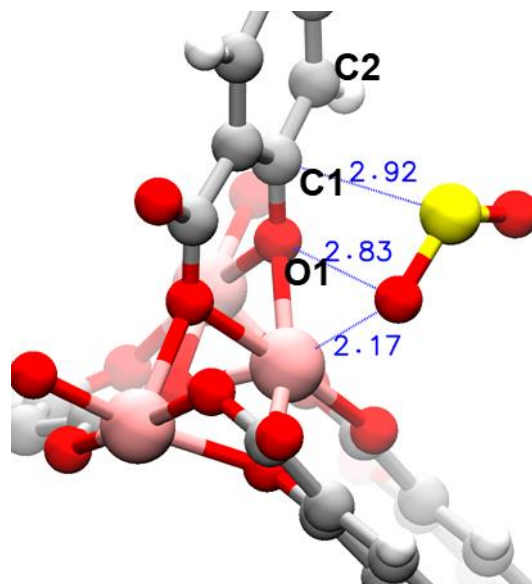
<sup>178</sup> S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2004, **25**, 1463.

<sup>179</sup> T. A. Manz, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 45552.

<sup>180</sup> N. G. Limas and T. A. Manz, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 45727

<sup>181</sup> T. A. Manz and N. G. Limas, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 47771.

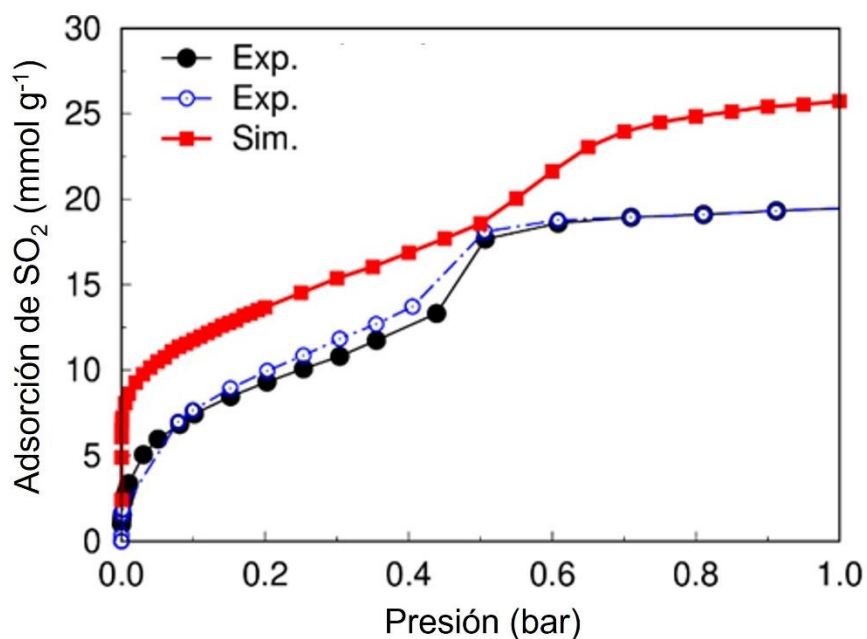
**Simulaciones Monte Carlo.** Se realizaron cálculos de Grand canonical Monte Carlo (GCMC) a 298 K para evaluar la adsorción de SO<sub>2</sub> en la estructura de Mg<sub>2</sub>(dobpdc) cargada con SO<sub>2</sub> optimizada por DFT. Estos cálculos se realizaron con el código Adsorption and Diffusion Simulation Suite (CADSS).<sup>182</sup> Se consideró una caja de simulación formada por celdas unitarias de 2 2 4 manteniendo los átomos en sus posiciones iniciales. Las interacciones entre las moléculas de SO<sub>2</sub> huésped y la estructura del MOF se describieron mediante los parámetros del campo de fuerzas obtenidos como se ha descrito anteriormente. Las fuerzas de dispersión de corto alcance se truncaron en un radio de corte de 12,5 Å. Las interacciones electrostáticas de largo alcance se trataron mediante la técnica de suma de Ewald. La fugacidad para el SO<sub>2</sub> en una condición termodinámica dada se calculó con la ecuación de estado (EoS) de Peng-Robinson.<sup>183</sup> Para cada punto de estado, se utilizaron 1 108 y 2 108 pasos de Monte Carlo para las ejecuciones de equilibrio y producción, respectivamente. La entalpía de adsorción en SO<sub>2</sub> de baja cobertura (Dh) se calculó mediante simulaciones Monte Carlo de sesgo configuracional realizadas en el conjunto NVT utilizando el método revisado de inserción de partículas de prueba de Widom. Además, para conocer mejor la distribución configuracional de las especies adsorbidas en Mg<sub>2</sub>(dobpdc), se calcularon datos adicionales a diferentes presiones, incluidas las funciones de distribución radial (RDF) entre los huéspedes y el anfitrión.



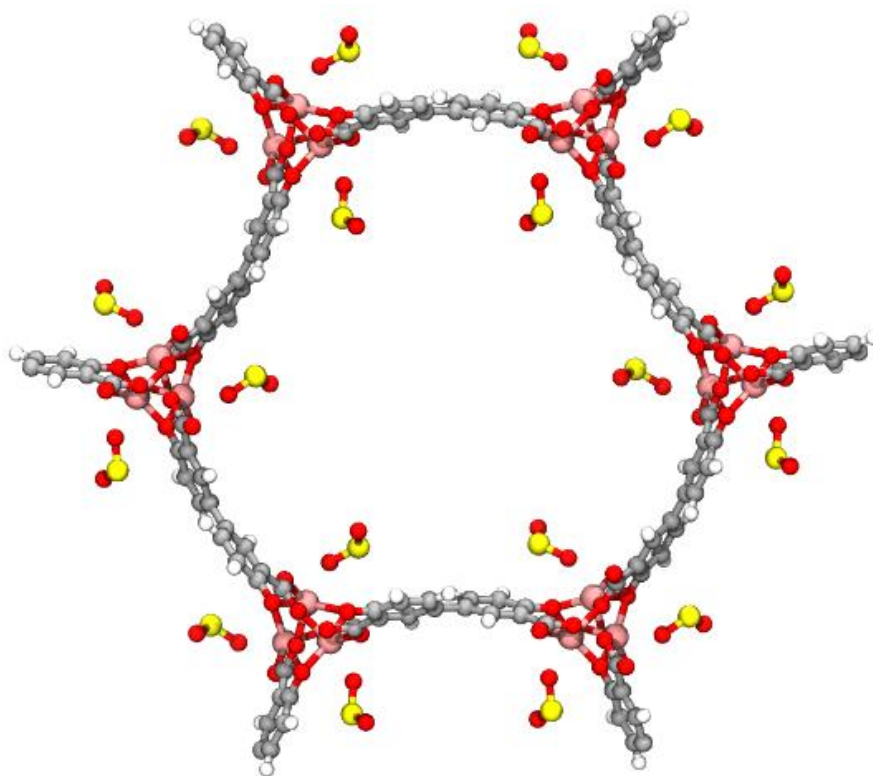
**Figura 44.** Configuración de equilibrio optimizada por DFT de SO<sub>2</sub>-Mg<sub>2</sub>(dobpdc) que representa los contactos cercanos dominantes de la molécula de SO<sub>2</sub> con los átomos de la estructura. O\* y C\* representan los átomos μ-O del arilóxido puente y los átomos C(sp<sup>3</sup>) conectados del ligante dobpdca<sup>4-</sup>, respectivamente.

<sup>182</sup> Q. Yang and C. Zhong, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 655.

<sup>183</sup> D.-Y. Peng and D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1976, **15**, 59.



**Figura 45.** Isotherma experimental de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> para una muestra de Mg<sub>2</sub>(dobpdc) totalmente activada (círculos negros rellenos = adsorción; círculos azules abiertos = desorción) comparada con la isoterma de adsorción calculada por GCMC (cuadrados rojos) a 298 K y hasta 1 bar.



**Figura 46.** Estructura optimizada por DFT del MOF Mg<sub>2</sub>(dobpdc) cargado con SO<sub>2</sub> correspondiente a una molécula de SO<sub>2</sub> adsorbida en cada sitio de Mg<sup>2+</sup>.

## Cajas Orgánicas Porosas

Para comprender mejor el mecanismo de adsorción del SO<sub>2</sub>, llevamos a cabo cálculos teóricos utilizando métodos de teoría del funcional de la densidad y empleando el paquete de software Gaussian 16.<sup>184</sup> En los cálculos se utilizó la aproximación del funcional de la densidad PBE<sup>185</sup> con el conjunto de bases Ahlrich's def2-TZVP de una calidad triple- $\zeta$  polarizada.<sup>186</sup> La dispersión se consideró con las correcciones de dispersión D3 de Grimme's junto con los parámetros de amortiguación de Becke-Johnson.<sup>187</sup> Se optimizaron las geometrías y se calcularon las frecuencias vibracionales para confirmar que las estructuras eran mínimas en la superficie de energía potencial. Todas las energías de enlace del SO<sub>2</sub> se presentan con correcciones de energía vibracional de punto cero.

Las energías de unión del SO<sub>2</sub> se calcularon como la diferencia entre la fracción de POC no unida y el SO<sub>2</sub> y la del complejo. En la Tabla 6 se muestran las estructuras de las moléculas, las energías de enlace del SO<sub>2</sub> y las distancias N–S más cortas. Las energías de enlace del SO<sub>2</sub> siguen la tendencia de los calores experimentales de adsorción, aumentando de CC3 (49,7 kJ mol<sup>-1</sup>) a 6FT-RCC3 (68,6 kJ mol<sup>-1</sup>) a RCC3 (86,4 kJ mol<sup>-1</sup>). Estas energías de unión son mayores que las del imidazol (39,1 kJ mol<sup>-1</sup>) y que las de una serie de derivados del imidazol descritos por Shannon *et al.*<sup>188</sup> Los resultados son de nuevo coherentes con la idea de que la fuerza de unión aumenta con el grado de sustitución, ya que los grupos alquilo donadores de electrones potencian el carácter nucleofílico de los átomos N, lo que se traduce en una mayor afinidad por el SO<sub>2</sub>.

---

<sup>184</sup> Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Forestman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

<sup>185</sup> a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, **77**, 3865; b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1997, **78**, 1396.

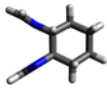
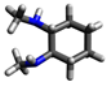
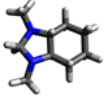
<sup>186</sup> a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, **7**, 3297; b) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, **8**, 1057.

<sup>187</sup> a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* 2010, **132**, 154104; b) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* 2011, **32**, 1456. c) E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 2005, **123**, 024101; d) E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 2006, **124**, 174104; e) A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 2005, **122**, 154104.

<sup>188</sup> M. S. Shannon, A. C. Irvin, H. Liu, J. D. Moon, M. S. Hindman, C. H. Turner, J. E. Bara, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, **54**, 462.



**Tabla 6.** Estructura de las moléculas de POC, las correspondientes energías de enlace del SO<sub>2</sub> y la distancia N–S más corta a la molécula de SO<sub>2</sub> para cada sistema. Todas las uniones son exergónicas.

|                                 |  |  |  |
|---------------------------------|---|---|---|
| <b>POC</b>                      | CC3   | RCC3  | 6FT-RCC3  |
| <b>BE [kJ mol<sup>-1</sup>]</b> | 49.7  | 86.4  | 68.6  |
| <b>r(N–S) [Å]</b>               | 2.430   | 2.390   | 2.415   |

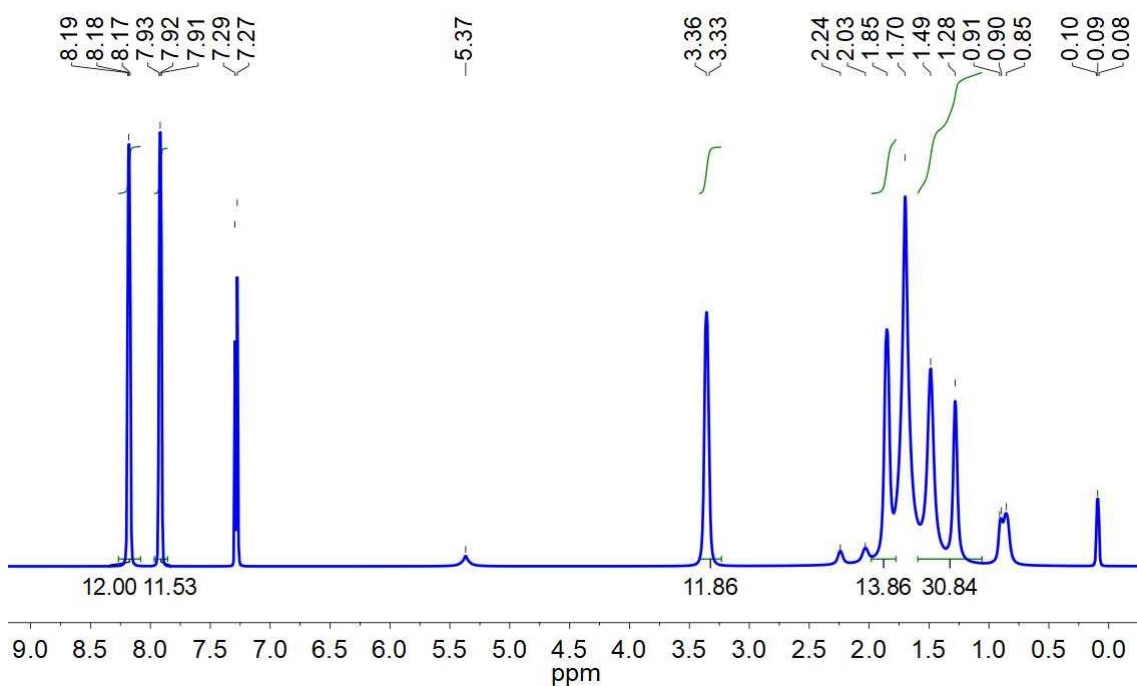
La interacción se investigó más allá de una molécula de SO<sub>2</sub> para 6FT-RCC3 y muestra que dos moléculas de SO<sub>2</sub> se unen por molécula con un cambio insignificante en la energía de enlace (Tabla 7). Este resultado apoya el resultado experimental de la unión 1:1 de SO<sub>2</sub> a los átomos de N de la estructura.

**Tabla 7.** Energías de enlace por molécula de SO<sub>2</sub> a la fracción derivada 6FT-RCC3, y distancias N–S más cortas para cada molécula de SO<sub>2</sub> en el sistema.

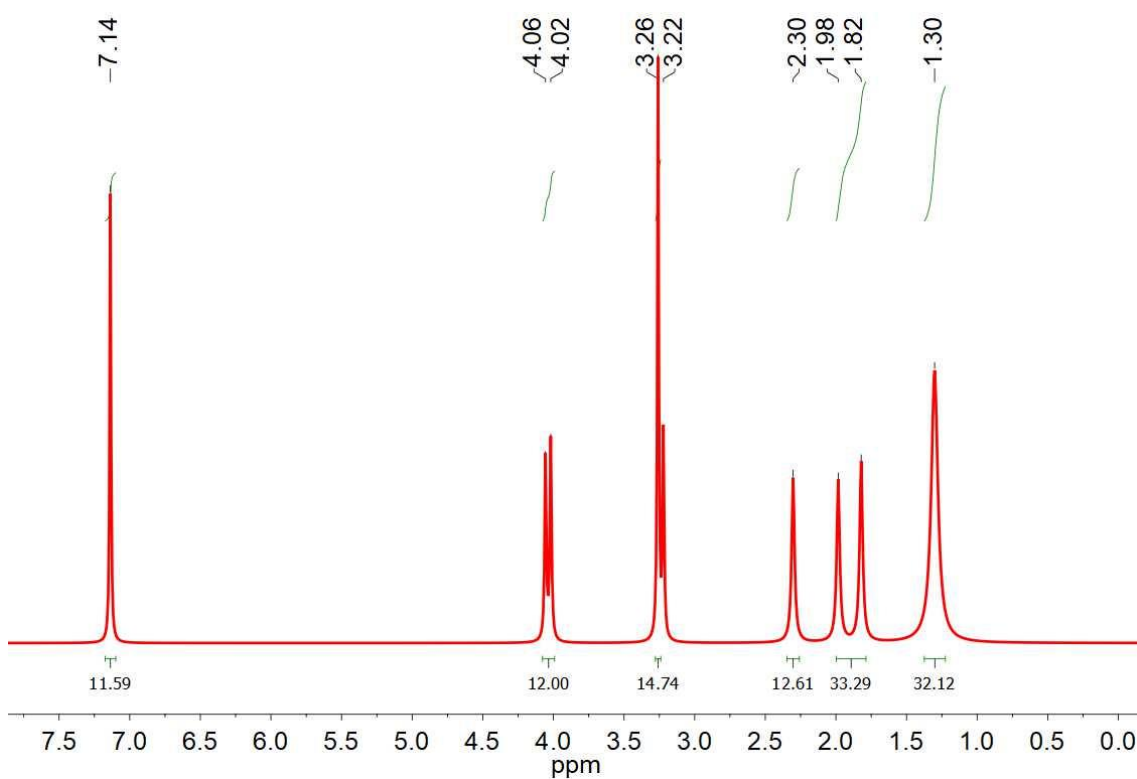
| <b>No. de SO<sub>2</sub></b> | <b>Energía de enlace por molécula de SO<sub>2</sub> [kJ mol<sup>-1</sup>]</b> | <b>R(N-S) [Å]</b> |             |                 |
|------------------------------|---|-------------------|-------------|-----------------|
|                              |   | <b>Min.</b>       | <b>Max.</b> | <b>Promedio</b> |
| 1                            | 68.6  | -                 | -           | 2.415           |
| 2                            | 65.0  | 2.389             | 2.395       | 2.392           |
| 3                            | 54.7  | 2.331             | 4.770       | 3.166           |
| 4                            | 49.8  | 2.330             | 4.854       | 3.567           |

## IV. Resonancia Magnética Nuclear

### Espectros de $^1\text{H}$ en disolución



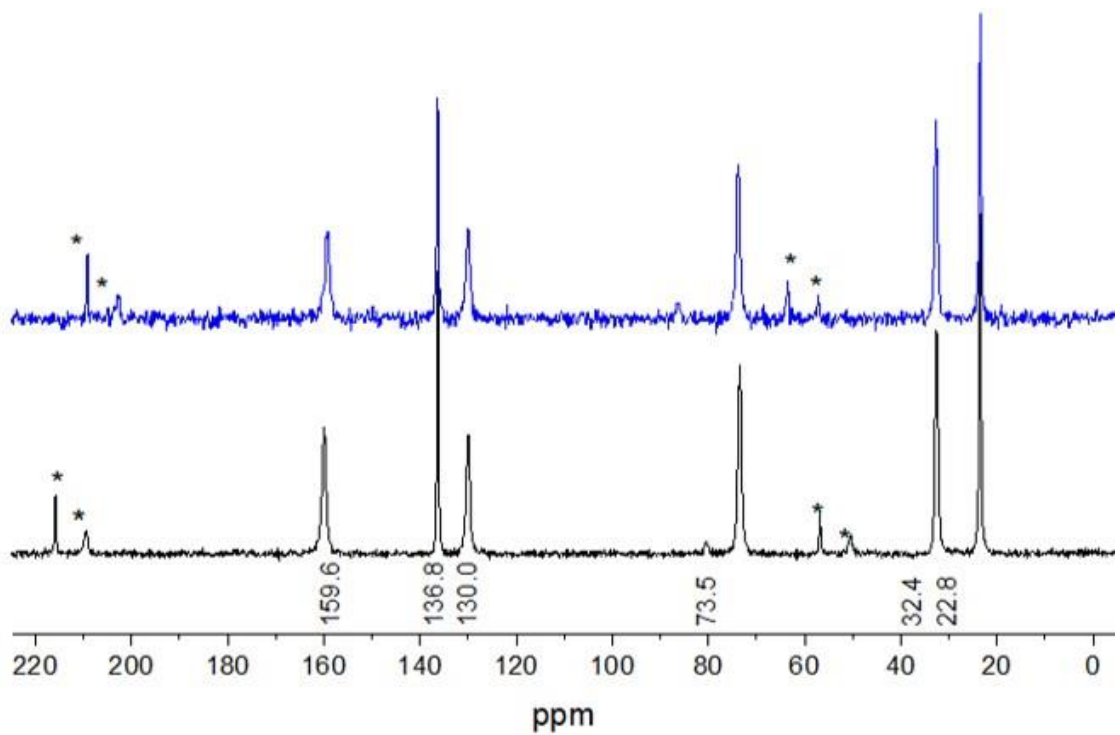
**Figura 47.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del material CC3 después de la adsorción de  $\text{SO}_2$  en  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz.



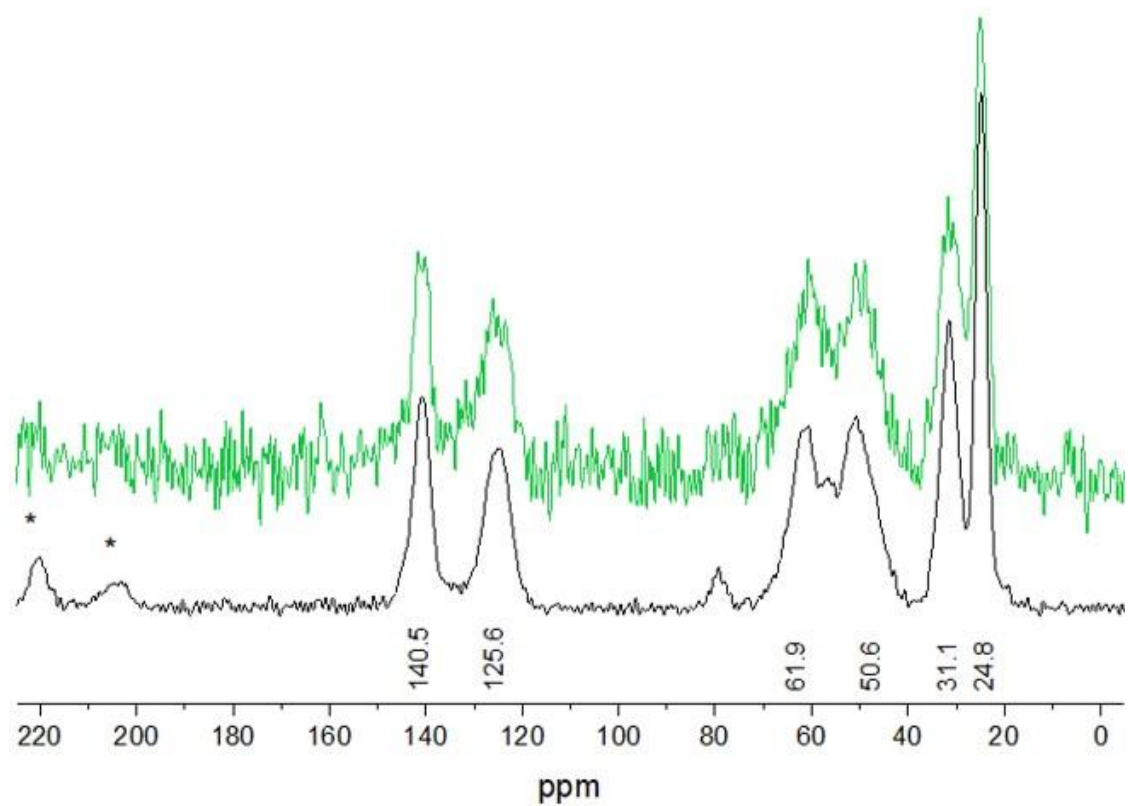
**Figura 48.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del material 6FT-RCC3 después de los 50 ciclos de adsorción/desorción de  $\text{SO}_2$  en  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz.

## Espectros de $^{13}\text{C}$ CP-MAS en el estado sólido

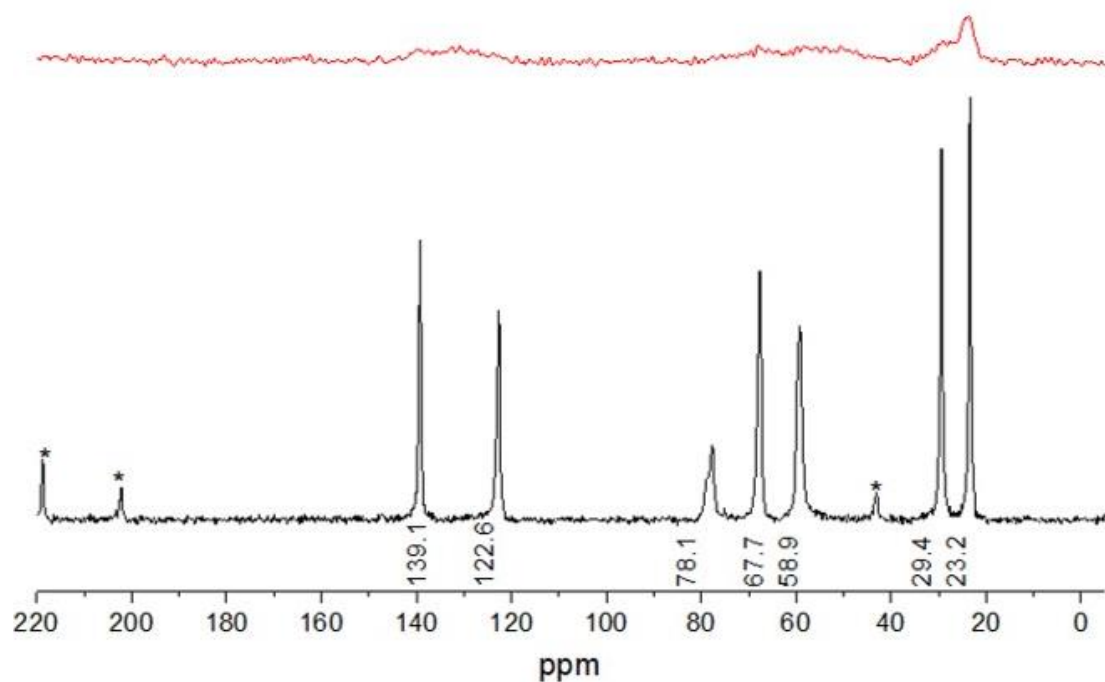
La resonancia magnética nuclear en el estado sólido empleando la técnica de polarización cruzada y giro en el ángulo mágico de  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$  CP-MAS) resulta útil en la caracterización de las POCs después de interactuar con  $\text{SO}_2$  en estado sólido. Los experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP-MAS para las cajas CC3, RCC3 y 6FT-RCC3 mostraron una buena correlación con los experimentos de FT-IR. La Figura 49 muestra un espectro similar para la muestra de CC3 antes y después de la adsorción de  $\text{SO}_2$ . Ambos espectros muestran señales de RMN estrechas debidas a carbonos alifáticos en 22,8, 32,4 y 73,5 ppm. Se observan otros tres picos asignados a carbonos aromáticos en 130,0, 136,8 y 159,6 ppm. Estas resonancias son similares en amplitud y posición antes y después de la adsorción de  $\text{SO}_2$ , en línea con una débil interacción entre el  $\text{SO}_2$  y el CC3. Los espectros de RCC3 (Figura 50) están compuestos por picos asignados a carbonos alifáticos en 24,8, 31,1, 50,6 y 61,9 ppm, y por picos debidos a carbonos aromáticos en 125,6 y 140,5 ppm. En contraste con el CC3, los picos de RMN correspondientes al RCC3 son amplios, en consonancia con una estructura molecular sólida más flexible que tiene menos orden de largo alcance. Tras la adsorción de  $\text{SO}_2$ , la movilidad y el entorno químico de los carbonos, a partir de las unidades primarias, se modifican significativamente corroborando una fuerte interacción con la molécula de  $\text{SO}_2$ . Sin embargo, las señales isotrópicas no se modifican, lo que sugiere que la estructura, al menos de las unidades primarias de este POC, no ha cambiado. Por último, los espectros correspondientes a la muestra 6FT-RCC3 (Figura 51) muestran señales de RMN de carbonos alifáticos en 23,2, 29,4, 58,9, 67,7 y 78,1 ppm y picos debidos a carbonos aromáticos en 122,6 y 139,1 ppm. Los picos antes de la adsorción de  $\text{SO}_2$  son estrechos, lo que sugiere un sólido cristalino ordenado, pero después de la adsorción de  $\text{SO}_2$  los picos se volvieron muy amplios. Se observan señales, pero los picos no son nítidos ni se resuelven con suficiente fuerza. Parece que la interacción  $\text{SO}_2$  es fuerte en este material y que el número de moléculas dentro de los poros modifica significativamente la estructura y la relajación de las señales de RMN.



**Figura 49.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS de la caja CC3 (línea negra) y cargados con  $\text{SO}_2$  (línea roja). \* Indica bandas laterales de hilado (6 kHz).

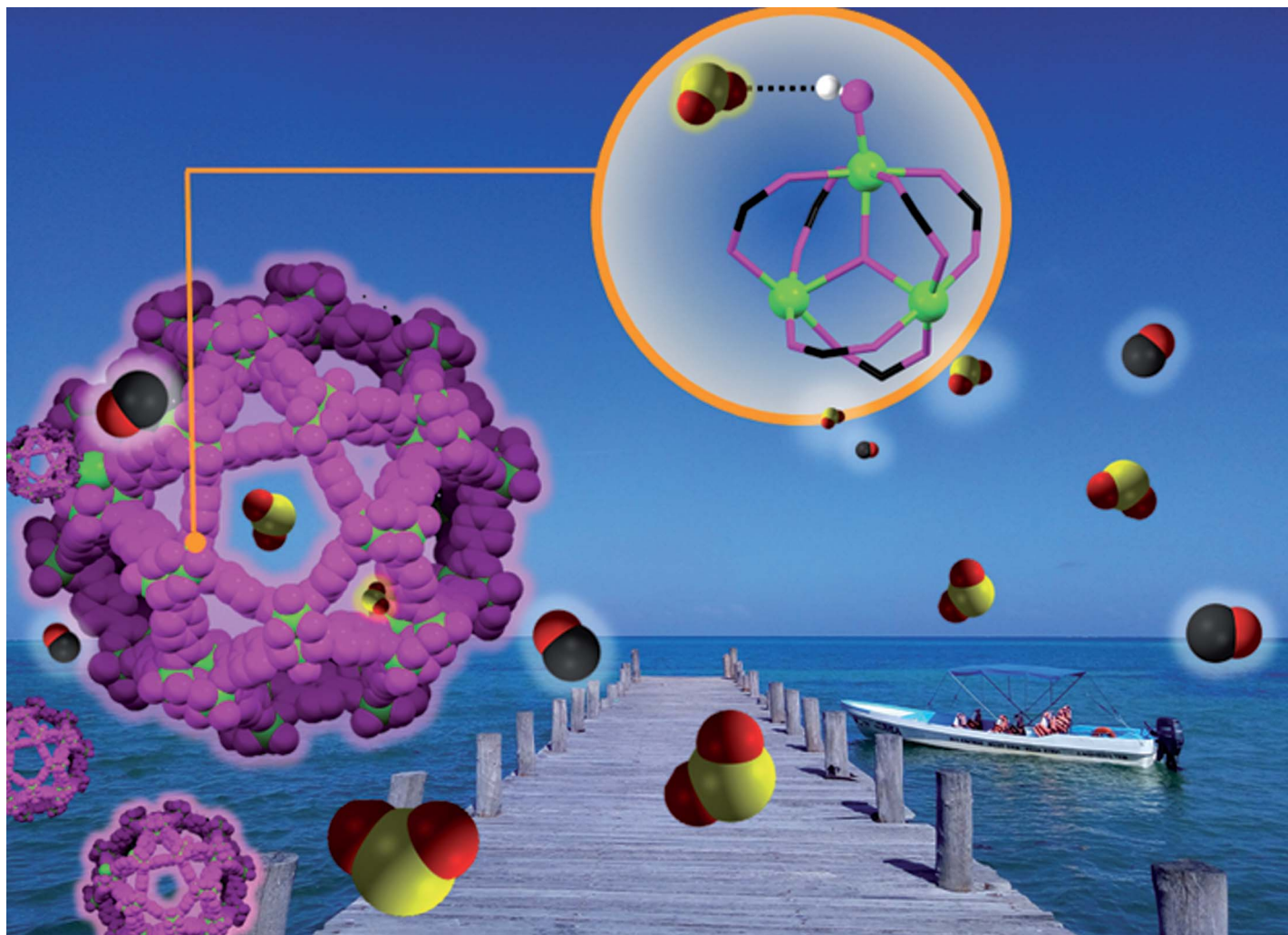


**Figura 50.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS de la caja RCC3 (línea negra) y cargados con  $\text{SO}_2$  (línea roja). \* Indica bandas laterales de hilado (6 kHz).



**Figura 51.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP-MAS de la caja 6FT-RCC3 (línea negra) y cargados con  $\text{SO}_2$  (línea roja). \* Indica bandas laterales de hilado (6 kHz).

## Publicaciones



Showcasing research from Prof. Enrique Lima and Prof. Ilich A. Ibarra, Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), from The National Autonomous University of Mexico (UNAM), Ciudad de México, Mexico.

High and reversible SO<sub>2</sub> capture by a chemically stable Cr(III)-based MOF

A partially fluorinated MOF material named MIL-101(Cr)-4f(1%) exhibits high SO<sub>2</sub> capture, high chemical stability towards dry and humid SO<sub>2</sub> and outstanding cycling performance with facile regeneration.

As featured in:



See Enrique Lima, Ilich A. Ibarra *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8, 11515.

Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 11515Received 10th December 2019  
Accepted 9th April 2020

DOI: 10.1039/c9ta13524c

rsc.li/materials-a

## High and reversible SO<sub>2</sub> capture by a chemically stable Cr(III)-based MOF†

Eva Martínez-Ahumada,<sup>‡a</sup> Mariana L. Díaz-Ramírez,<sup>‡a</sup> Hugo A. Lara-García,<sup>b</sup> Daryl R. Williams,<sup>c</sup> Vladimir Martis,<sup>d</sup> Vojtech Jancik,<sup>id ef</sup> Enrique Lima<sup>\*a</sup> and Ilich A. Ibarra<sup>id \*a</sup>

Partially fluorinated MIL-101(Cr) shows high SO<sub>2</sub> capture (up to 18.4 mmol g<sup>-1</sup> at 298 K and up to 1 bar), chemical stability towards dry and humid SO<sub>2</sub> and an outstanding cycling performance with facile regeneration. *In situ* DRIFT spectroscopy demonstrated the preferential adsorption sites within MIL-101(Cr)-4F(1%).

### Introduction

Sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>) is a toxic gas with a pungent odour. Although it is naturally produced by volcanic activity, its main source is the burning of fossil fuels containing sulphur and metal extraction from ores.<sup>1</sup> This gas has been labelled by the World Health Organization (WHO) as one of the most hazardous air pollutants as its presence has been correlated with a rise in respiratory problems<sup>2,3</sup> and mortality.<sup>4</sup> It is also a precursor of particulate matter (PM), which also poses a threat to human health.<sup>5</sup> Furthermore, SO<sub>2</sub> is one of the main components of acid deposition which affects aquatic environments and causes loss of minerals and nutrients from the soil, hindering the growth of forests and crop plants.<sup>6</sup> Therefore, in

order to improve the quality of air, especially in urban areas, emissions of SO<sub>2</sub> should be reduced.

The most used devices for SO<sub>2</sub> removal from industrial combustion units are scrubbers,<sup>7</sup> where an alkaline reagent (typically lime or limestone) is used to produce a solid compound (calcium sulphite). Nevertheless, this technology has some drawbacks such as low capture of SO<sub>2</sub>, corrosion of pipelines and substantial cost of use and recovery.

The removal of this gas has also been explored in porous materials such as zeolites,<sup>8,9</sup> which have basic oxygen atoms on the surface that make them good candidates for SO<sub>2</sub> capture. However, the regeneration process requires heating above 450 °C (ref. 10) or a chemical treatment with hydrogen peroxide,<sup>11</sup> which may lead to a modification of the structure and a loss of porosity of the zeolites, rendering them non-reusable.

The capture of an acidic gas such as SO<sub>2</sub> has proved to be a difficult task because of the formation of strong irreversible interactions (chemisorption) or a highly expensive regeneration process of the material used. Therefore, it is fundamental to find more efficient and effective SO<sub>2</sub> removal technologies. As an alternative, a new class of crystalline and porous materials known as porous coordination polymers (PCPs) or metal-organic frameworks (MOFs) has been explored. MOFs are formed by organic linkers (typically carboxylic acids or azo-ligands)<sup>12</sup> and metal ions or metal-oxide clusters,<sup>13</sup> giving rise to one-, two- or three-dimensional arrays, depending on the type of the linker and the metal centre used. The properties of these materials, such as adsorption capacity or selectivity towards specific molecules, can be finely customised by changing the metal centre or by adding a chemical functionality to the linker.

Some studies have demonstrated the capture of sulphur-oxide gases by different MOFs; however, only a few of them have shown to be stable upon SO<sub>2</sub> exposure. This is because of the strong interaction between the metal centre and SO<sub>2</sub>, which can break metal-ligand bonds causing structural degradation or collapse, as shown for MOF-177,<sup>14</sup> which, although holding the record for SO<sub>2</sub> capture (25.7 mmol g<sup>-1</sup> at 298 K and 1 bar),

<sup>a</sup>Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFRoS), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Coyoacán, 04510, Ciudad de México, Mexico. E-mail: lima@iim.unam.mx; argel@unam.mx; Fax: +52(55) 5622-4595

<sup>b</sup>Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica s/n, CU, Coyoacán, Ciudad de México, Mexico

<sup>c</sup>Surfaces and Particle Engineering Laboratory (SPEL), Department of Chemical Engineering, Imperial College London, South Kensington Campus, London SW7 2AZ, UK

<sup>d</sup>Surface Measurement Systems, Unit 5, Wharfside, Rosemont Road, London HA0 4PE, UK

<sup>e</sup>Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 04510, Mexico

<sup>f</sup>Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carr. Toluca-Atacomulco Km 14.5, Toluca, Estado de México 50200, Mexico

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c9ta13524c

‡ These authors contributed equally to this work.



showed changes in crystallinity and loss of BET surface area after SO<sub>2</sub> adsorption. To avoid this, the interactions between SO<sub>2</sub> and the MOF material should be through a donor–acceptor bond with open metal sites or *via* non-covalent bonding between SO<sub>2</sub> and ligands. For instance, several studies have been performed exploring the hydrogen bond formation as the main interaction between SO<sub>2</sub> and MOFs, using, for example, linkers with urea groups<sup>15</sup> or through  $\mu$ -OH groups.<sup>14,16–19</sup>

There are remarkable examples showing that the existence of open metal sites favours the affinity towards polar molecules such as SO<sub>2</sub>.<sup>20</sup> Nonetheless, humid conditions have exhibited an unfavourable impact on the capture of SO<sub>2</sub>, due to (i) the competition of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> molecules for the preferential adsorption sites (*i.e.*, open metal sites)<sup>21</sup> and (ii) the chemical reaction of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> to form highly reactive sulphurous acid (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), capable of degrading MOF materials.<sup>14</sup> DFT calculations have provided valuable information to understand how open metal sites interact with guest molecules, finding that the primary interaction is between one oxygen atom from the SO<sub>2</sub> molecule and the metal centre; for example, Mg- and Zn-MOF-74.<sup>22</sup>

The introduction of highly electronegative atoms such as fluorine in the structure of MOFs has also shown interesting results for the capture of SO<sub>2</sub>. For example, using an inorganic anion (SIF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, SIFSIX) pillared metal–organic framework, Xing and co-workers<sup>23</sup> identified that the main interactions of SO<sub>2</sub> with the framework is through guest–host electrostatic interactions such as S <sup>$\delta+$</sup> ...F <sup>$\delta-$</sup>  and OS–O...H–C (ligand). These interactions firmly bind SO<sub>2</sub> in the pores of the materials. Moreover, guest–guest interactions (OS<sub>1</sub>–O...S<sub>2</sub>–O) allowed a more ordered packing of SO<sub>2</sub> within the pore, forming a SO<sub>2</sub> cluster. Also, considering the interaction S <sup>$\delta+$</sup> ...F <sup>$\delta-$</sup>  as a good site for SO<sub>2</sub> adsorption, Eddaoudi *et al.*<sup>24</sup> studied the SO<sub>2</sub> capture in two isostructural fluorinated MOFs, namely, KAUST-7 and KAUST-8. Interestingly, both materials have excellent stability towards moisture and can be easily regenerated.

Recently, we have reported a partially fluorinated version of MIL-101(Cr) entitled MIL-101(Cr)-4F(1%)<sup>25</sup> that showed interesting adsorption properties for different analytes (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S). Particularly, we demonstrated that fluorine incorporation promoted a higher acidity of some of the Cr(III) metal centres (open metal sites), due to the capability of fluorine to attract electrons.<sup>25</sup> Thus, in this contribution we present the remarkable capture of SO<sub>2</sub> on this partially fluorinated material, the chemical stability of MIL-101(Cr)-4F(1%) towards SO<sub>2</sub> (under both dry and humid conditions), and the relevance of the open metal sites of MIL-101(Cr)-4F(1%) for high SO<sub>2</sub> capture demonstrated by *in situ* DRIFTS CO adsorption experiments. Remarkable MOF examples capable of adsorbing SO<sub>2</sub> at very low pressures (since the concentration of atmospheric SO<sub>2</sub> is very low) have been reported.<sup>17,23</sup> Although, SO<sub>2</sub> capture in these conditions for MIL-101(Cr)-4F(1%) is not outstanding, our material could be an exceptional alternative for SO<sub>2</sub> long-term storage.

Powder X-ray diffraction (PXRD) confirmed the phase purity of MIL-101(Cr)-4F(1%) and thermogravimetric analysis (TGA) confirmed the previously reported decomposition

temperature<sup>25</sup> (see Experimental details, Fig. S1 and S5, ESI<sup>†</sup>). Acetone-exchanged samples of MIL-101(Cr)-4F(1%) were fully activated (see the Experimental section, ESI<sup>†</sup>) and an N<sub>2</sub> isotherm at 77 K demonstrated a BET surface area of 2176 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> with a pore volume of 1.19 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> (see Fig. S6, ESI<sup>†</sup>).

Then, SO<sub>2</sub> adsorption–desorption isotherms using a Dynamic Gravimetric Gas/Vapour Sorption Analyser, DVS vacuum (Surface Measurement Systems Ltd), were carried out from 0 to 1 bar at 298 K on an activated sample (see the ESI<sup>†</sup>) of MIL-101(Cr)-4F(1%). Fig. 1 shows the resulting isotherm that was observed, which shows a rapid SO<sub>2</sub> uptake from 0.0 to 0.1 bar with a total uptake of approximately 4.6 mmol g<sup>-1</sup> (see the inset of Fig. 1). From 0.1 to 0.2 bar the SO<sub>2</sub> adsorption isotherm demonstrated an almost linear uptake with a total amount of  $\approx$  7.5 mmol g<sup>-1</sup>. Finally, from 0.2 to 1.0 bar (end of the experiment) an exceptional SO<sub>2</sub> total uptake of 18.4 mmol g<sup>-1</sup> was achieved. This value is higher than the SO<sub>2</sub> capture for representative MOFs (*e.g.*, SIFSIX-1-Cu<sup>23</sup> = 11.0 mmol SO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>, and, very recently, MFM-170 (ref. 26) = 17.5 mmol g<sup>-1</sup>, at 298 K and up to 1 bar). It also signifies the second highest SO<sub>2</sub> uptake for a MOF material. Interestingly, MOF-177 (ref. 14) demonstrated the highest SO<sub>2</sub> uptake for a MOF, reported to date, with a total capture of 25.7 mmol g<sup>-1</sup> with an estimated BET surface area of 4100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, whereas the BET surface area for MIL-101(Cr)-4F(1%) (2176 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) is approximately 47% lower than MOF-177. However, when MOF-177 was tested for a second SO<sub>2</sub> re-adsorption experiment (first cycle), this material showed partial degradation of the framework structure (corroborated by PXRD) and reduction of the BET surface area (2270 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Therefore, because of the low chemical stability of MOF-177, no further SO<sub>2</sub> sorption investigations for MOF-177 were considered by the authors.<sup>14</sup>

Thus, we decided to investigate the structural stability of MIL-101(Cr)-4F(1%) after the SO<sub>2</sub> adsorption–desorption experiment. PXRD analysis confirmed the retention of its crystallinity (see Fig. S2, ESI<sup>†</sup>), after the first SO<sub>2</sub> sorption experiment. In addition, a N<sub>2</sub> adsorption at 77 K evidenced that the

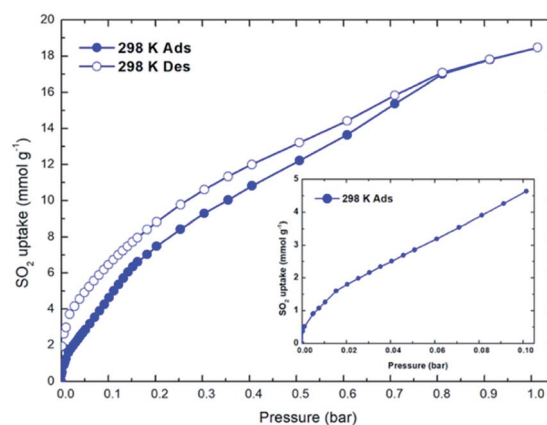


Fig. 1 Experimental SO<sub>2</sub> adsorption–desorption isotherm collected for a fully activated MIL-101(Cr)-4F(1%) sample (filled blue circles = adsorption; open blue circles = desorption) at 298 K and up to 1 bar. Inset: SO<sub>2</sub> adsorption from 0.0 to 0.1 bar.

porosity was not altered (BET area  $\approx 2168 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , see Fig. S7, ESI†). Continuing with the analysis of the  $\text{SO}_2$  sorption isotherm, the desorption branch showed a hysteresis from 0.8 bar to 0.0 bar which indicates a relatively strong  $\text{SO}_2$  interaction with the MOF material.

In order to quantify such a host-guest interaction, the isosteric heat of adsorption ( $\Delta H$ ) was evaluated for  $\text{SO}_2$  at low coverage for fully activated MIL-101(Cr)-4F(1%) (estimated by fitting three adsorption isotherms at 298, 303 and 308 K to a Clausius-Clapeyron equation, see Fig. S11, ESI†). Thus, the resultant  $\Delta H = -54.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  was demonstrated to be relatively high which is consistent with the hysteresis shown in Fig. 1 (suggesting a relatively strong interaction between  $\text{SO}_2$  and the MOF material). This  $\Delta H$  value is characteristic for  $\text{SO}_2$  and open metal sites systems (e.g., KAUST-8,<sup>24</sup>  $\Delta H = -73.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Cycling  $\text{SO}_2$  experiments at 298 K and 1 bar were further carried out in order to assess the stability of the  $\text{SO}_2$  adsorption performances and the regeneration capacity of MIL-101(Cr)-4F(1%). We recently reported the  $\text{SO}_2$  cyclability of MFM-300(Sc),<sup>27</sup> where only vacuum ( $1.7 \times 10^{-6}$  Torr) was applied for 30 minutes at 298 K. Since the  $\Delta H$  for  $\text{SO}_2$  in MFM-300(Sc) ( $-36.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) resulted in a lower value than that for MIL-101(Cr)-4F(1%) ( $-54.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), we decided to carry out cycling  $\text{SO}_2$  experiments on MIL-101(Cr)-4F(1%) by applying vacuum ( $1.7 \times 10^{-6}$  Torr) for 45 minutes and 298 K. Thus, we demonstrated that the  $\text{SO}_2$  capture capacity remains constant during 50 adsorption-desorption cycles ( $18.44 \pm 0.12 \text{ mmol g}^{-1}$ , see Fig. 2). This shows that  $\text{SO}_2$  is fully released during the subsequent desorption cycles. PXRD analyses of the material after 50 adsorption/desorption cycles confirmed the retention of the crystal structure (see Fig. S3, ESI†), while a  $\text{N}_2$  adsorption at 77 K evidenced that the porosity is not altered (BET area  $\approx 2174 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (see Fig. S8, ESI†). Additionally, *in situ* PXRD (under a  $\text{N}_2$  atmosphere) demonstrated that this  $\text{SO}_2$  re-cycled material retained its crystallinity up to 250 °C (see Fig. S4, ESI†). MIL-101(Cr)-4F(1%) shows a fast reactivation process (treatment for 45 min under vacuum) at room temperature (298 K) which

contrasts with the harsh conditions currently considered for most of the current MOFs envisaged for  $\text{SO}_2$  capture.<sup>28</sup>

MFM-170, with a BET surface area of  $2408 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , exhibited the highest  $\text{SO}_2$  uptake ( $17.5 \text{ mmol g}^{-1}$ , at 1 bar and 298 K), reported in the literature, for a chemically stable MOF material (50 adsorption-desorption cycles for  $\text{SO}_2$  at 298 K under dynamic vacuum).<sup>26</sup> Therefore, MIL-101(Cr)-4F(1%) represents the highest  $\text{SO}_2$  capture ( $18.4 \text{ mmol g}^{-1}$ ) in a chemically stable MOF material with an extraordinary energy-efficient cyclability.

Taking into account the excellent water stability of MIL-101(Cr)-4F(1%)<sup>25</sup> and the chemical stability towards  $\text{SO}_2$ , no loss of the adsorption capacity of  $\text{SO}_2$  after 50 adsorption-desorption cycles and PXRD confirmation of the crystalline structure, the structure stability of MIL-101(Cr)-4F(1%) towards humid  $\text{SO}_2$  was investigated. Then, an activated sample (see the ESI†) of MIL-101(Cr)-4F(1%) was exposed during 24 h to humid  $\text{SO}_2$  (60% relative humidity, RH), generated in a home-designed set-up (see Fig. S13, ESI†). Later, this sample was re-activated (as previously described in the ESI†) and it was re-exposed to humid  $\text{SO}_2$  for another 24 h (second exposure to humid  $\text{SO}_2$ ). After completing a third exposure to humid  $\text{SO}_2$  (60% RH), PXRD experiments demonstrated the retention of the crystallinity of the sample (see Fig. 3) and a  $\text{N}_2$  adsorption at 77 K showed that the porosity was not altered (BET area  $\approx 2172 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , see Fig. S9, ESI†). These cycling experiments with humid  $\text{SO}_2$  demonstrated the high chemical stability of MIL-101(Cr)-4F(1%).

Up to this point we have demonstrated that the  $\text{SO}_2$  capture by MIL-101(Cr)-4F(1%) is the highest, to the best of our knowledge, for a structurally stable MOF material, with high  $\text{SO}_2$  cyclability and extraordinary chemical stability towards humid  $\text{SO}_2$ . When comparing MIL-101(Cr)-4F(1%) to MFM-170,<sup>26</sup> the latter shows higher BET surface area ( $2176$  vs.  $2408 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) and pore volume ( $0.88$  vs.  $1.19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Although, the pore dimensions of MFM-170 belong to the mesoporous regime (three different cavities: A ( $15.9 \text{ \AA}$ ), B ( $16.3 \times 22.2 \text{ \AA}$ ) and C ( $12.8 \times 14.2 \text{ \AA}$ )), similar to those of MIL-101(Cr)-4F(1%) with two different pore openings ( $29 \text{ \AA}$  and  $34 \text{ \AA}$ ), the total uptake is higher for MIL-101(Cr)-4F(1%). Thus, the difference in the  $\text{SO}_2$  capture for these two materials cannot be simply explained by

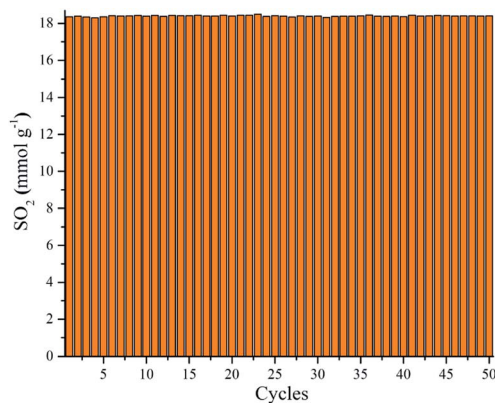


Fig. 2 Adsorption-desorption cycles for  $\text{SO}_2$  in MIL-101(Cr)-4F(1%) at 1 bar and 298 K. The re-activation of this sample was conducted by only applying vacuum ( $1.7 \times 10^{-6}$  Torr) for 45 minutes at 298 K.

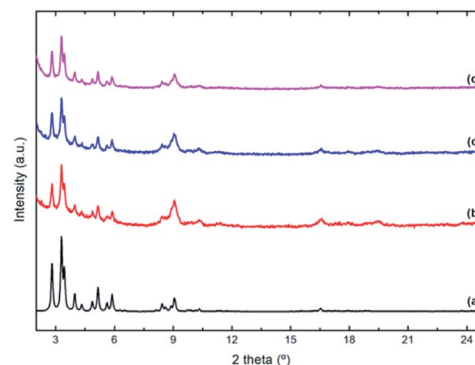


Fig. 3 PXRD of (a) simulated MIL-101(Cr)-4F(1%), (b) first, (c) second, and (d) third exposure to humid  $\text{SO}_2$ .

their porosity differences. In addition, both mesoporous MOF materials show access to open metal sites.

However, the  $\Delta H$  for  $\text{SO}_2$  (at low  $\text{SO}_2$  loadings) was demonstrated to be considerably different for MIL-101(Cr)-4F(1%) ( $-54.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) and MFM-170 ( $-35.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>26</sup> Since this parameter is calculated at low  $\text{SO}_2$  loadings, it indicates the interaction of the  $\text{SO}_2$  molecules with the preferential functional groups within a MOF material, which are in the case of MIL-101(Cr)-4F(1%) and MFM-170 the open metal sites (Cr(III) and Cu(II), respectively). Thus, we hypothesise that due to a higher  $\Delta H$  for  $\text{SO}_2$  for MIL-101(Cr)-4F(1%), the  $\text{SO}_2$  uptake is accordingly higher, presumably due to a more efficient packing of the  $\text{SO}_2$  molecules. In order to corroborate our hypothesis, Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) spectroscopy experiments were performed. Indeed, Yang and Schröder elegantly demonstrated (by *in situ* synchrotron single-crystal X-ray diffraction) the binding domains for adsorbed  $\text{SO}_2$  within MFM-170 (open metal sites).<sup>26</sup> In our hands, we investigated such binding domains by *in situ* DRIFT spectroscopy upon the adsorption of CO. Although CO is chemically different from  $\text{SO}_2$ , both molecules exhibit a dipole moment ( $D$ , 0.12 for CO and 1.62 for  $\text{SO}_2$ ) and we decided to use this molecule as a probe, affording an extraordinary alternative to investigate the preferential adsorption sites within MIL-101(Cr)-4F(1%). CO is indeed an IR probe that can be used to characterise the acidity of surfaces. Therefore, CO was selected as a good candidate since  $\text{SO}_2$ , also a dipolar molecule, is anticipated to be adsorbed at acid sites similar to CO.

Fig. 4 shows the spectra of CO adsorption (298 K) at different times (min) on an activated sample (see the ESI†) of MIL-101(Cr)-4F(1%). After only 1 min, the CO adsorption showed two bands centred at  $\tilde{\nu}$  2191 and  $2161 \text{ cm}^{-1}$ . In line with the earlier-observed cation-dependent vibrational band,<sup>29</sup> the main band at  $\tilde{\nu}$   $2191 \text{ cm}^{-1}$  is attributed to CO interacting with the Lewis  $\text{Cr}^{3+}$  sites, confirming that the  $\text{Cr}^{3+}$  are indeed open metal sites

as previously demonstrated by  $^{129}\text{Xe}$  NMR.<sup>25</sup> Interestingly, the band at  $2161 \text{ cm}^{-1}$  is assigned to CO interacting with Brønsted acid sites (hydrogen atom from the HO group) (see Fig. S14, ESI†). In both cases the positions shift (approximately  $6 \text{ cm}^{-1}$  for  $\tilde{\nu}$   $2191 \text{ cm}^{-1}$  and  $4 \text{ cm}^{-1}$  for  $\tilde{\nu}$   $2161 \text{ cm}^{-1}$ ) as time increases (coverage-dependent) and undoubtedly, these are distinct from the previously reported gas-phase band observed at  $\tilde{\nu}$   $2143 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>29</sup> In fact, the coverage-dependent shift ( $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$ ) for the main band ( $2191 \text{ cm}^{-1}$ ) is attributed to additional CO-CO lateral interactions since CO is a small polarisable molecule (*i.e.*, exhibits a dipole moment). This high value (main band at  $\tilde{\nu}$   $2191 \text{ cm}^{-1}$ ) of the CO stretching frequency and the very small shift ( $6 \text{ cm}^{-1}$ ) of this band as CO coverage evolves suggests a poor or negligible participation of the  $d-\pi^*$  orbital in the interaction between  $\text{Cr}^{3+}$  and CO.<sup>30</sup> Consequently, the adsorption of CO on these sites ( $\text{Cr}^{3+}$ ) of the material can be considered as relatively weak.

Additionally, after 5 min a band is observed at  $2039 \text{ cm}^{-1}$ , which is a significantly lower wave number than the one observed for CO adsorbed within other MOF materials.<sup>31</sup> In fact, this band is also at a lower wave number than that expected for CO interacting with  $\text{Cr}^{3+}$  or Brønsted acid sites as previously identified.<sup>30</sup> This band is indeed close to the one previously observed for CO bonded to metal chromium ( $\text{Cr}^0$ ) in carbonyl complexes.<sup>32</sup> However, this can be discarded as the reduction from  $\text{Cr}^{3+}$  to  $\text{Cr}^0$  did not take place in MIL-101(Cr)-4F(1%). Interestingly, it is possible to decrease the strength of the triple polar-covalent bond between C and O atoms of the CO molecule ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), if it is exposed to two different interactions.<sup>33</sup>

Thus, we hypothesise that when the CO molecule is adsorbed within MIL-101(Cr)-4F(1%), after a particular CO concentration is reached (*i.e.*, after 5 min, see Fig. 4 band at  $\tilde{\nu}$   $2039 \text{ cm}^{-1}$ ), a specific adsorbed geometry is afforded which allows the CO molecule to simultaneously interact with coordinative unsaturated  $\text{Cr}^{3+}$  metal centres (Lewis acid sites) and OH functional groups (Brønsted acid sites) (see Fig. S15, ESI†). Both interactions (depicted as:  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}\equiv\text{C}-\text{Cr}$ ) can generate a weakening of the triple bond of the CO molecule and therefore, a higher stabilisation of this molecule within the MOF material. This experimental evidence can be observed in Fig. 4 where from 5 min to 30 min (end of the experiment), the intensity of the main band at  $\tilde{\nu}$   $2191 \text{ cm}^{-1}$  is considerably broadened and shifted ( $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$ ) while the intensity of the dually interacting band ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}\equiv\text{C}-\text{Cr}$ ) at  $\tilde{\nu}$   $2039 \text{ cm}^{-1}$ , is increased. Furthermore, changes observed in the  $\nu_{\text{OH}}$  region (see Fig. S12, ESI†) provided a clear evidence of hydrogen bond formation ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}\equiv\text{C}$ ). After only 2 min of CO adsorption, the main bands at  $\tilde{\nu}$   $3665$  and  $3585 \text{ cm}^{-1}$  were considerably broadened and shifted slightly to lower wavenumbers and a new band at  $\tilde{\nu}$   $3612 \text{ cm}^{-1}$  was observed (see Fig. S12, ESI†). These adsorption sites in which CO is simultaneously bounded to OH and  $\text{Cr}^{3+}$ , significantly decrease the strength of the triple polar-covalent bond of CO, and therefore, these can be considered as strong adsorption sites for CO.

All the previously analysed vibrational bands (DRIFT spectroscopy spectra) correspond to the chemical composition of activated MIL-101(Cr)-4F(1%):  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{BDC})_{2.91}(\text{BDC}-4)_{0.09}(\text{H}_2\text{O})\cdot$

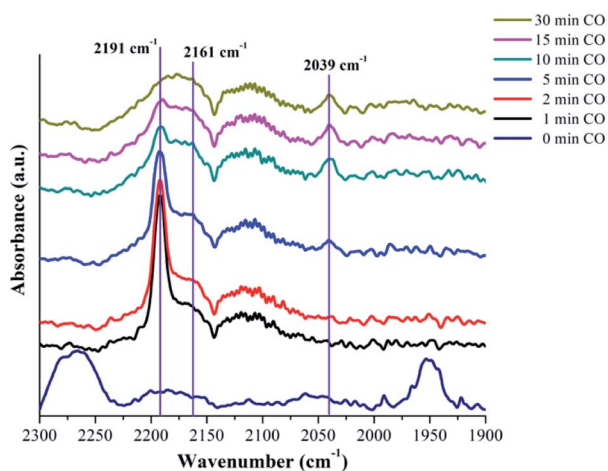


Fig. 4 DRIFT spectroscopy spectra of CO adsorbed at different times over activated MIL-101(Cr)-4F(1%) at 298 K, in the region between  $\tilde{\nu}$   $2300$  and  $1900 \text{ cm}^{-1}$ . At 0 min, the DRIFT spectroscopy spectrum of MIL-101(Cr)-4F(1%) is shown; from 1 min to 30 min the DRIFT spectroscopy difference spectra are shown.

OH]; BDC = 1,4-benzenedicarboxylate; BDC-4F = 2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-benzenedicarboxylate (see ESI† material synthesis). In detail, the trinuclear cluster Cr<sub>3</sub>O of Cr(III) is coordinated to two H<sub>2</sub>O molecules and one hydroxy group (HO) (this anion compensates the charge of the framework structure). Upon activation, these water molecules are displaced generating open metal sites and the HO remains coordinated to one metal centre (see Fig. S14, ESI†).<sup>34</sup> Thus, as previously described (*vide supra*), this HO functional group (Brønsted acid site) is the one responsible (in combination with unsaturated Cr<sup>3+</sup>, a Lewis acid site) for the simultaneous CO interaction with both adsorption sites as evidenced by the band at  $\tilde{\nu}$  2039 cm<sup>-1</sup> and the changes observed in the  $\nu_{\text{OH}}$  region. Thus, with this experimental evidence, we corroborated our efficiently packing SO<sub>2</sub> hypothesis: the SO<sub>2</sub> adsorption process takes place in three stages: (i) adsorption at acid sites (Lewis) with a relatively high  $\Delta H$  for SO<sub>2</sub>; (ii) adsorption at both acid (Lewis and Brønsted) sites, since the SO<sub>2</sub> molecule also exhibits a dipole moment (resembling the CO molecule) and (iii) adsorption within the cavities of the MOF material.

To summarise, MIL-101(Cr)-4F(1%) exhibits the highest SO<sub>2</sub> uptake for a structurally stable MOF material, extraordinary chemical stability towards dry and humid SO<sub>2</sub> and an excellent cycling performance with facile regeneration at room temperature. Furthermore, *in situ* DRIFT spectroscopy upon the adsorption of CO identified the preferential adsorption sites of MIL-101(Cr)-4F(1%).

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

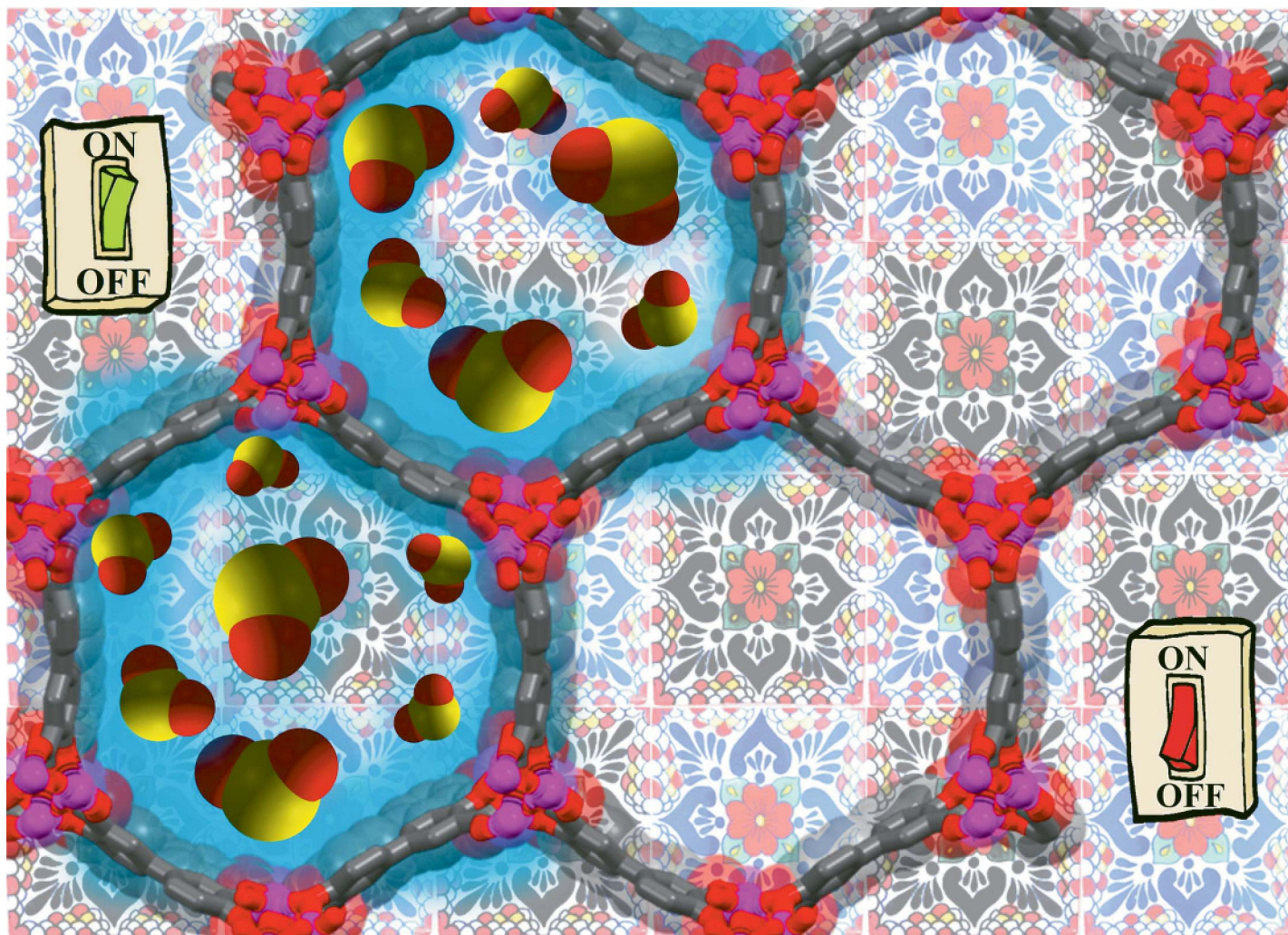
## Acknowledgements

The authors thank Dr A. Tejeda-Cruz (powder X-ray; IIM-UNAM), CONACyT (1789), and the PAPIIT UNAM (IN101517, IN202820), México for financial support. E. M.-A. acknowledges a Ph.D. CONACyT grant (770954). The authors thank U. Winnberg (ITAM) for scientific discussions and G. Ibarra-Winnberg for conceptualising the design of this contribution.

## Notes and references

- Z. Klimont, S. J. Smith and J. Cofala, *Environ. Res. Lett.*, 2013, **8**, 014003.
- M. Matooane and R. Diab, *Arch. Environ. Health*, 2003, **58**, 763–770.
- P. Amoatey, H. Omidvarborna, M. S. Baawain and A. Al-Mamun, *Process Saf. Environ. Prot.*, 2019, 215–228.
- J. Schwartz and D. W. Dockery, *Am. Rev. Respir. Dis.*, 1992, **145**, 600–604.
- R. Reiss, E. L. Anderson, C. E. Cross, G. Hidy, D. Hoel, R. McClellan and S. Moolgavkar, *Inhalation Toxicol.*, 2007, **19**, 419–449.
- F. C. Menz and H. M. Seip, *Environ. Sci. Policy*, 2004, **7**, 253–265.
- R. K. Srivastava, W. Jozewicz and C. Singer, *Environ. Prog.*, 2001, **20**, 219–228.
- B. E. Alver, M. Sakizci and E. Yörükoğullari, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2011, **29**, 413–422.
- B. Erdoğan Alver, *J. Hazard. Mater.*, 2013, **262**, 627–633.
- N. D. Hutson, B. A. Reisner, R. T. Yang and B. H. Toby, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 3020–3031.
- A. J. Hernández-Maldonado, R. T. Yang, D. Chinn and C. L. Munson, *Langmuir*, 2003, **19**, 2193–2200.
- W. Lu, Z. Wei, Z. Y. Gu, T. F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle, M. Bosch and H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5561–5593.
- R. F. Mendes and F. A. Almeida Paz, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 495–509.
- P. Brandt, A. Nuhnen, M. Lange, J. Möllmer, O. Weingart and C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**(19), 17350–17358.
- S. Glomb, D. Woschko, G. Makhloufi and C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 37419–37434.
- S. Yang, J. Sun, A. J. Ramirez-Cuesta, S. K. Callear, W. I. F. David, D. P. Anderson, R. Newby, A. J. Blake, J. E. Parker, C. C. Tang and M. Schröder, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 887–894.
- M. Savage, Y. Cheng, T. L. Easun, J. E. Eyley, S. P. Argent, M. R. Warren, W. Lewis, C. Murray, C. C. Tang, M. D. Frogley, G. Cinque, J. Sun, S. Rudić, R. T. Murden, M. J. Benham, A. N. Fitch, A. J. Blake, A. J. Ramirez-Cuesta, S. Yang and M. Schröder, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 8705–8711.
- J. H. Carter, X. Han, F. Y. Moreau, I. Da Silva, A. Nevin, H. G. W. Godfrey, C. C. Tang, S. Yang and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 15564–15567.
- L. Li, I. Da Silva, D. I. Kolokolov, X. Han, J. Li, G. Smith, Y. Cheng, L. L. Daemen, C. G. Morris, H. G. W. Godfrey, N. M. Jacques, X. Zhang, P. Manuel, M. D. Frogley, C. A. Murray, A. J. Ramirez-Cuesta, G. Cinque, C. C. Tang, A. G. Stepanov, S. Yang and M. Schröder, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 1472–1482.
- D. Britt, D. Tranchemontagne and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2008, **105**, 11623–11627.
- T. Grant Glover, G. W. Peterson, B. J. Schindler, D. Britt and O. M. Yaghi, *Chem. Eng. Sci.*, 2011, **66**, 163–170.
- K. Tan, S. Zuluaga, H. Wang, P. Canepa, K. Soliman, J. Cure, J. Li, T. Thonhauser and Y. J. Chabal, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 4227–4235.
- X. Cui, Q. Yang, L. Yang, R. Krishna, Z. Zhang, Z. Bao, H. Wu, Q. Ren, W. Zhou, B. Chen and H. Xing, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1606929.
- M. R. Tchalala, P. M. Bhatt, K. N. Chappanda, S. R. Tavares, K. Adil, Y. Belmabkhout, A. Shkurenko, A. Cadiou, N. Heymans, G. De Weireld, G. Maurin, K. N. Salama and M. Eddaoudi, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 1328.
- M. L. Díaz-Ramírez, E. Sánchez-González, J. R. Álvarez, G. A. González-Martínez, S. Horike, K. Kadota, K. Sumida, E. González-Zamora, M.-A. Springuel-Huet, A. Gutiérrez-Alejandre, V. Jancik, S. Furukawa, S. Kitagawa, I. A. Ibarra and E. Lima, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 15101–15112.

- 26 G. L. Smith, J. E. Eyley, X. Han, X. Zhang, J. Li, N. M. Jacques, H. G. W. Godfrey, S. P. Argent, L. J. M. McPherson, S. J. Teat, Y. Cheng, M. D. Frogley, G. Cinque, S. J. Day, C. C. Tang, T. L. Easun, S. Rudić, A. J. Ramirez-Cuesta, S. Yang and M. Schröder, *Nat. Mater.*, 2019, **18**, 1358–1365.
- 27 J. A. Zárate, E. Sánchez-González, D. R. Williams, E. González-Zamora, V. Martis, A. Martínez, J. Balmaseda, G. Maurin and I. A. Ibarra, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 15580–15584.
- 28 (a) L. M. Rodriguez-Albelo, E. Lopez-Maya, S. Hamad, A. R. Ruiz-Salvador, S. Calero and J. A. R. Navarro, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 1; (b) K. Tan, P. Canepa, Q. Gong, J. Liu, D. H. Johnson, A. Dyevoich, P. K. Thallapally, T. Thonhauser, J. Li and Y. J. Chabal, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 4653–4662; (c) X. Cui, Q. Yang, L. Yang, R. Krishna, Z. Zhang, Z. Bao, H. Wu, Q. Ren, W. Zhou, B. Chen and H. Xing, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1606929.
- 29 K. Tan, S. Zuluaga, E. Fuentes, E. C. Mattson, J.-F. Veyan, H. Wang, J. Li, T. Thonhauser and Y. J. Chabal, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 13871.
- 30 (a) D. Scarano, A. Zecchina and A. Reller, *Surf. Sci.*, 1988, **198**, 11–25; (b) A. Vimont, H. Leclerc, F. Maugé, M. Daturi, J.-C. Lavalley, S. Surblé, C. Serre and G. Férey, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 383–388.
- 31 (a) S. M. J. Rogge, A. Bavykina, J. Hajek, H. Garcia, A. I. Olivos-Suarez, A. Sepúlveda-Escribano, A. Vimont, G. Clet, P. Bazin, F. Kapteijn, M. Daturi, E. V. Ramos-Fernandez, F. X. L. i Xamena, V. Van Speybroeck and J. Gascon, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 3134–3184; (b) A. Vimont, J.-M. Goupil, J.-C. Lavalley, M. Daturi, S. Surblé, C. Serre, F. Millange, G. Férey and N. Audebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**(10), 3218–3227; (c) X. Li, T. W. Goh, L. Li, C. Xiao, Z. Guo, X. C. Zeng and W. Huang, *ACS Catal.*, 2016, **6**(6), 3461–3468.
- 32 Z. D. Reed and M. A. Duncan, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2010, **21**, 739–749.
- 33 C. Otero Areán, G. Turnes Palomino, E. Escalona Platero and M. Peñarroya Mentrut, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 873–879.
- 34 G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé and I. Margiolaki, *Science*, 2005, **309**, 2040.

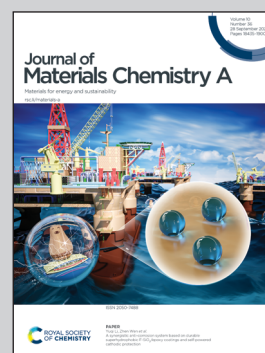


Showcasing research from Prof. Guillaume Maurin, Ilich A. Ibarra and Chang Seop Hong at Institute Charles Gerhardt Montpellier (ICGM), Université de Montpellier, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, and Department of Chemistry, Korea University, respectively, in France, Mexico and Republic of Korea.

Capture and detection of SO<sub>2</sub> using a chemically stable Mg(II)-MOF

One of the highest SO<sub>2</sub> uptake in Mg<sub>2</sub>(dobpdc) MOF at ambient conditions, the identification of the preferential adsorption sites by advanced molecular simulation as well as fluorescent properties of the material after SO<sub>2</sub> capture are presented here.

### As featured in:



See Guillaume Maurin, Ilich A. Ibarra, Chang Seop Hong *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10**, 18636.

Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2022, 10, 18636

## Capture and detection of SO<sub>2</sub> using a chemically stable Mg(II)–MOF†

Eva Martínez-Ahumada,<sup>‡a</sup> Dae won Kim,<sup>‡b</sup> Mohammad Wahiduzzaman,<sup>‡c</sup> Paulina Carmona-Monroy,<sup>a</sup> Alfredo López-Olvera,<sup>a</sup> Daryl R. Williams,<sup>d</sup> Vladimir Martis,<sup>e</sup> Hugo A. Lara-García,<sup>f</sup> S. López-Morales,<sup>g</sup> Diego Solís-Ibarra,<sup>id a</sup> Guillaume Maurin,<sup>id \*c</sup> Ilich A. Ibarra,<sup>id \*a</sup> and Chang Seop Hong,<sup>id \*b</sup>Received 17th June 2022  
Accepted 25th July 2022

DOI: 10.1039/d2ta04842f

rsc.li/materials-a

The MOF-type Mg<sub>2</sub>(dobpdc) shows a record high capacity for SO<sub>2</sub> capture (19.5 mmol g<sup>-1</sup> at 298 K and up to 1 bar), high chemical stability towards dry and humid SO<sub>2</sub> and an outstanding cycling performance with facile regeneration. Advanced molecular simulations have been coupled to gain insight into the molecular mechanisms responsible for the high adsorption of SO<sub>2</sub>. Fluorescence experiments further demonstrated the SO<sub>2</sub> detection properties of this MOF material.

## Introduction

Air pollution can produce a huge diversity of health complications, *e.g.*, morbidity and premature death,<sup>1</sup> also accounting for water acidification, crop damage and biodiversity loss.<sup>2</sup> Sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>) is a colourless, non-flammable gas with a strong odour, considered one of the most dangerous chemicals and highly air-polluting, which can be absorbed across the respiratory system or even by dermal contact.<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> present in the atmosphere is not only provoked by natural events, *e.g.*, wildfires and volcano activities, but also produced by frightening anthropogenic activities such as fossil fuel combustion, *e.g.* coal-fired electricity generation.<sup>4</sup> The World Health Organization (WHO) has warned of the catastrophic health effects caused by SO<sub>2</sub> emissions which are primarily associated with severe alterations of the respiratory system such as broncho-

constriction in lung function.<sup>5</sup> In addition, SO<sub>2</sub> is one of the precursors of particulate matter (PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>) which increases the health risk by causing chronic respiratory damage.<sup>6</sup>

In addition to the adverse effects on humans, SO<sub>2</sub> is highly soluble in water forming sulphurous acid and eventually converted to sulfuric acid, which is the main component of acid rain. It is well known that acid rain can accelerate the corrosion of metals, drastically damage plants, and even attack limestone, marble, and mortar, that are the main constituents of buildings.<sup>7</sup> The negative impact of SO<sub>2</sub> in the atmosphere is related to ozone depletion, global warming and climate change.<sup>8</sup> Therefore it becomes urgent to drastically reduce the concentration of SO<sub>2</sub> in our environment.

One of the first strategies to remove SO<sub>2</sub> can be traced back to the 1930s when a relatively simple spiral-tile packed tower was employed.<sup>9</sup> Later, flue gas desulphurisation (FGD) processes were developed and currently the most common strategy is the use of scrubber units.<sup>10</sup> However, these units utilize a large amount of aqueous alkaline solutions and/or wet-sulphuric acid<sup>11</sup> which further pose significant health risks according to the WHO.<sup>12</sup>

Thus, new alternatives for SO<sub>2</sub> capture that can provide more effective processes are currently under active investigation. In particular, emerging sorbent materials able to capture high amounts of SO<sub>2</sub> *via* physisorption are highly desirable.<sup>13,14</sup> In addition, a good SO<sub>2</sub> sorbent must encompass a high uptake at very low pressures since, under real working conditions, SO<sub>2</sub> concentrations released from energy fields range from 1800 to 1900 ppm,<sup>15</sup> and after FGD processes, the quantity of SO<sub>2</sub> is reduced by up to 90–99% which increases the operation costs of desulfurization processes.<sup>16</sup> For this reason, it is of utmost importance to search for sorbents with a high SO<sub>2</sub> capture performance in the 150–450 ppm range,<sup>17,18</sup> to reach the

<sup>a</sup>Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFRS), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Del. Coyoacán, 04510, Ciudad de México, Mexico. E-mail: argel@unam.mx; Fax: +52-55-5622-4595

<sup>b</sup>Department of Chemistry, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea. E-mail: cshong@korea.ac.kr

<sup>c</sup>ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, 34293, France. E-mail: guillaume.maurin1@umontpellier.fr

<sup>d</sup>Director of Discovery Space and Professor of Particle Science, Department of Chemical Engineering, Imperial College, Kensington, London SW7 2BY, UK

<sup>e</sup>Surface Measurement Systems, Unit 5, Wharfside, Rosemont Road, London HA0 4PE, UK

<sup>f</sup>Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica s/n, CU, Coyoacán, Ciudad de México, Mexico

<sup>g</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Del. Coyoacán, Ciudad de México, Mexico

† Electronic supplementary information (ESI) available. See <https://doi.org/10.1039/d2ta04842f>

‡ These authors contributed equally to this work.

emission limits of SO<sub>2</sub> and cost emission reduction at the same time.<sup>16</sup> The family of hybrid porous materials, namely metal-organic frameworks (MOFs) or porous coordination polymers (PCPs) has been envisaged for SO<sub>2</sub> capture. A few MOF candidates including MFM-300(M) (M = Al<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup> and Sc<sup>3+</sup>),<sup>19</sup> MFM-170,<sup>20</sup> MIL-101(Cr)-4F(1%)<sup>21</sup> and CB6@MIL-101-Cl<sup>22</sup> were demonstrated to be stable towards SO<sub>2</sub> exposure and associated with relatively large SO<sub>2</sub> uptake at 298 K and 1 bar of 7.1, 8.28, 9.4, 17.5, 18.4, and 17.0 mmol g<sup>-1</sup>, respectively. In addition to the capture of SO<sub>2</sub> in large quantities, the detection of SO<sub>2</sub> is also desirable in order to identify potential polluted environments with this toxic gas.<sup>23</sup> Thus, a series of MOFs with high SO<sub>2</sub> affinity has been proposed as very promising candidates as sensors such as MFM-300(In),<sup>24</sup> KAUST-7 and KAUST-8,<sup>25</sup> NH<sub>2</sub>-UiO-66 (Zr),<sup>26</sup> and MOF-5-NH<sub>2</sub>.<sup>27</sup> As a typical illustration, we have recently proposed the post-synthetic modification of NU-1000 by integrating an Ir(III) organometallic fragment which considerably enhanced the interaction of SO<sub>2</sub> with the MOF framework, affording a promising MOF platform for SO<sub>2</sub> sensing.<sup>28</sup>

In this context, we have selected a robust, large surface area, and chemically stable coordinatively unsaturated metal site containing the MOF, *i.e.*, Mg<sub>2</sub>(dobpdc) to potentially address both SO<sub>2</sub> capture and sensing. The Mg<sub>2</sub>(dobpdc) MOF is built from the assembly of Mg(II) ions and the 4,4'-dioxidobiphenyl-3,3'-dicarboxylate (dobpdc)<sup>4-</sup> linker (see Fig. S1, ESI†).<sup>29</sup> This Mg(II)-MOF crystallises in the trigonal space group P3<sub>1</sub>21 and shows an extended MOF-74 structure type. In the as-synthesized form, each Mg(II) centre is hexa-coordinated to five O-donors, three from dicarboxylate groups, and two from oxo groups of the dobpdc ligand, and one methanol (MeOH) molecule used as solvent in the solvothermal synthesis. Mg<sub>2</sub>(dobpdc) exhibits an overall 3D framework structure with a hexagonal channel and pore size of ~17 Å (Fig. S1, ESI†).<sup>29</sup> After an activation process at 523 K for 24 h under vacuum (1.7 × 10<sup>-6</sup> torr), solvent molecules of MeOH coordinated to Mg(II) ions are removed, resulting in uncoordinated Mg<sup>2+</sup> sites. Recently, we reported that this Mg-based MOF offers a high-capacity record for the adsorption of 23.6 mmol g<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub> at 1 bar and 298 K.<sup>29</sup>

Herein, Mg<sub>2</sub>(dobpdc) is demonstrated to be chemically stable upon exposure to SO<sub>2</sub> under both dry and humid conditions and exhibit the record SO<sub>2</sub> uptake at 298 K and 1 bar (19.5 mmol g<sup>-1</sup>) for a MOF material alongside an excellent SO<sub>2</sub> adsorption-desorption cyclability. Advanced molecular simulations implementing a newly quantum-derived force field to accurately describe the SO<sub>2</sub>/Mg<sub>2</sub>(dobpdc) interactions unravelled the key role played by the Mg(II) open metal sites in the exceptional SO<sub>2</sub> capture performance of this MOF. Remarkably, Mg<sub>2</sub>(dobpdc) was also revealed by solid-state fluorescence experiments to enable the effective detection of this toxic pollutant.

## Experimental section

### Chemicals

MgBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (99%, Aldrich) was purchased from Sigma-Aldrich and used as received. Terephthalic acid (98%, Aldrich), 2,5-

dihydroxyterephthalic acid (98%, Aldrich), methanol (99.5%, DAEJUNG), ethanol (99.5%, DAEJUNG), *N,N*-dimethylformamide (99.5%, DAEJUNG), concentrated HCl (35%, DAEJUNG), and ammonium hydroxide(25.0–28.0%, DAEJUNG) were used as received without purification. H<sub>4</sub>dobpdc was synthesized according to the literature.<sup>30</sup> For sorption studies, ultra-high purity (99.9995+%) N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> gases as well as SO<sub>2</sub> were obtained from Praxair.

### Synthetic procedure

Mg<sub>2</sub>(dobpdc) was synthesized according to the literature with a slightly modified procedure.<sup>30</sup> In a 32 mL Pyrex cell, H<sub>4</sub>dobpdc (263.14 mg, 0.959 mmol, 1 eq.), MgBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (841.11 mg, 2.878 mmol, 3 eq.), and 12 mL of solvent (DMF : EtOH = 1 : 1 (v/v)) were loaded and sonicated until clear solution was obtained. The Pyrex cell was sealed with a PTFE cap and the solution was irradiated in a microwave reactor (CEM Discover) for 20 min at 403 K. After the solution was cooled to room temperature, the MOF solid was collected with filtration and washed with excess DMF and methanol. The collected MOF solid was immersed in DMF and heated at 333 K overnight. The washed MOF solid was collected *via* filtration and re-immersed in methanol to exchange solvent for 3 days. On each day, the supernatant was decanted and fresh methanol was added. Elemental analysis (%) calculated for [Mg<sub>2</sub>(dobpdc)(MeOH)<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub>]·2.1H<sub>2</sub>O: C 44.78, H 4.66; found: C 44.66, H 4.29. Before gas sorption, Mg<sub>2</sub>(dobpdc) was activated under high vacuum at 523 K for 24 h. Yield = 284.3 mg (93%).

### Gas sorption measurements

N<sub>2</sub> gas sorption measurements at 77 K were performed and a gas isotherm at 298 K was collected on a Micromeritics 3FLEX instrument at up to 1 atm of gas pressure. The N<sub>2</sub> gas used in measurements was highly pure (99.999%). Gas isotherms of CO<sub>2</sub> (99.999%) and N<sub>2</sub> (99.999%) at 298, 308, and 318 K were obtained using an ASAP 2020 instrument. SO<sub>2</sub> sorption measurements at 298, 308 and 318 K were obtained using a Dynamic gravimetric gas/vapour sorption analyser, DVS vacuum (Surface Measurement Systems Ltd). Before each measurement, the sample was degassed in a vacuum at 250 °C for 24 h.

X-ray powder diffraction (PXRD) was measured on a Ultima IV Rigaku X-ray diffractometer using Cu Kα1 radiation (λ = 1.5406 Å; monochromator: Ni) at 40 kV, 40 Ma, in a 2-theta range of 2–40° with a step of 0.01°.

IR spectroscopy experiments were performed with the attenuated total reflectance (ATR) module by using a Nicolet iS10 FTIR spectrometer. Thermogravimetric analyses (TGA) were performed with a ramp rate of 2 °C min<sup>-1</sup> up to 900 °C in an N<sub>2</sub> (99.999%) flow using a TA instruments Discovery TGA.

### DRIFTS experiments

**Diffuse-reflectance infrared Fourier-transform spectroscopy.** DRIFTS was performed using an environmentally controlled PIKE DRIFTS cell with ZnSe windows coupled to a Thermo Scientific Nicolet iS50 spectrometer with a MCT/A detector. Absorbance spectra were obtained by collecting 64 scans at



a 4 cm<sup>-1</sup> resolution. A sample of 0.020 g was pre-treated *in situ* under a He flow at 523.15 K for 4 h. After this treatment, the sample was cooled to room temperature and then a flow of carbon monoxide (CO: 30 mL min<sup>-1</sup>; 5% of CO diluted in He) was passed through the sample.

### Computational details

**DFT structure optimization.** The periodic DFT calculations to optimize empty Mg<sub>2</sub>(dobpdc) and SO<sub>2</sub>-loaded MOF crystal structure models were performed using the Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) employing plane-wave basis sets and projector augmented wave (PAW) potentials.<sup>31,32</sup> The general gradient approximation (GGA) to the exchange–correlation functional according to Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)<sup>33</sup> was used in a combination of Grimme's empirical dispersion correction with Becke–Johnson damping (DFT-D3/BJ).<sup>34,35</sup> The atomic positions and lattice parameters of the frameworks were optimized when energy converged to 0.001 eV Å<sup>-1</sup>. A cut-off in the plane-wave basis of 600 eV was used along with 2 × 2 × 5 Monkhorst–Pack *k*-point sampling (*i.e.*, a *k*-space resolution of ~0.2 Å<sup>-1</sup>) of the reciprocal space. In addition, atomic partial charges of the Mg<sub>2</sub>(dobpdc) framework atoms were extracted for the PBE optimized crystal structure with the DDEC (density-derived electrostatic and chemical charges) method using the DDEC6 program.<sup>36–38</sup>

**DFT SO<sub>2</sub>–Mg<sub>2</sub>(dobpdc) interaction energy calculations.** In order to obtain the Mg<sup>2+</sup> and SO<sub>2</sub> interaction energy curve, an approaching path was determined that consists of 23 different configurations varying the Mg<sup>2+</sup>–O(SO<sub>2</sub>) distance while maintaining the same orientation of the SO<sub>2</sub> molecules with respect to the Mg and O atoms of the framework following the DFT optimized equilibrium positions. Single point energy calculations were then performed using the van der Waals corrected DFT formalism (rev-vdW-DF2).<sup>39,40</sup> The binding energy curve was constructed with the resulting host–guest interaction energies:  $E_{\text{int}} = E_{\text{MOF}+\text{SO}_2} - (E_{\text{MOF}} + E_{\text{SO}_2})$ , where  $E_{\text{MOF}+\text{SO}_2}$  corresponds to the single point energies of the SO<sub>2</sub> loaded Mg<sub>2</sub>(dobpdc) configurations along the approaching path, while  $E_{\text{MOF}}$  and  $E_{\text{SO}_2}$  correspond to the energies of the empty Mg<sub>2</sub>(dobpdc) MOF and a SO<sub>2</sub> molecule, respectively.

**Force field parameterization.** The interaction energies of these host–guest configurations are then decomposed into coulombic and van der Waals interactions. The long-range coulombic contributions are calculated by the Ewald summation technique. Here, atomic partial charges for the Mg<sub>2</sub>(dobpdc) framework atoms were derived with the DDEC (density-derived electrostatic and chemical charges) method using the DDEC6 program,<sup>36–38</sup> and charges for the SO<sub>2</sub> molecule are taken from Sokolić *et al.*<sup>41</sup> The van der Waals interactions between SO<sub>2</sub> and the framework atoms other than Mg sites were modeled with Lennard-Jones 12-6 potential. The corresponding LJ parameters for the framework atoms and SO<sub>2</sub> molecule were adopted from UFF and a three-center SO<sub>2</sub> potential model proposed by Sokolić *et al.*,<sup>41</sup> respectively (see Tables S2 and S3†).

**Monte Carlo simulations.** Grand canonical Monte Carlo (GCMC) calculations were performed at 298 K to assess the SO<sub>2</sub>

adsorption in the DFT-optimized SO<sub>2</sub> loaded Mg<sub>2</sub>(dobpdc) structure. These calculations were performed with the Adsorption and Diffusion Simulation Suite (CADSS) code.<sup>42</sup> We considered a simulation box made of 2 × 2 × 4 unit cells maintaining atoms at their initial positions. The interactions between the guest SO<sub>2</sub> molecules and the MOF structure were described by the force field parameters obtained as described above. Short-range dispersion forces were truncated at a cutoff radius of 12.5 Å. The long-range electrostatic interactions were handled using the Ewald summation technique. The fugacity for SO<sub>2</sub> at a given thermodynamic condition was computed with the Peng–Robinson equation of state (EoS).<sup>43</sup> For each state point, 1 × 10<sup>8</sup> and 2 × 10<sup>8</sup> Monte Carlo steps were used for equilibration and production runs, respectively. The adsorption enthalpy at low coverage ( $\Delta h$ ) SO<sub>2</sub> was calculated through configurational-bias Monte Carlo simulations performed in the NVT ensemble using the revised Widom's test particle insertion method. Additionally, in order to gain insight into the configurational distribution of the adsorbed species in Mg<sub>2</sub>(dobpdc), additional data were calculated at different pressures including the radial distribution functions (RDFs) between the guests and the host.

**Accessible surface area and pore volume calculations.** The theoretical accessible surface areas ( $S_{\text{acc}}$ ) and pore volume of the geometric topology of Mg<sub>2</sub>(dobpdc) were calculated using zeo++ software.<sup>44</sup> A nitrogen sized (3.64 Å) probe molecule was used to calculate the accessible surface area. For the atoms of the MOF framework, the default definition of the atomic radii as recorded in the software was used. The free pore volume ( $V_{\text{pore}}$ ) of the frameworks was calculated using the same geometric method but with a probe molecule of 0 Å.

## Results and discussion

Mg<sub>2</sub>(dobpdc) was synthesised following the procedure reported previously<sup>29</sup> while powder X-ray diffraction (PXRD), infrared (IR) spectroscopy, and thermogravimetric analysis (TGA) confirmed the phase purity of the material (see Experimental details and Fig. S2–S4, ESI†). A sample of Mg<sub>2</sub>(dobpdc) was activated at 523 K for 24 h under vacuum (1.4 × 10<sup>-3</sup> torr) and N<sub>2</sub> adsorption measurements at 77 K demonstrated a BET area of ~3300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and pore volume of 1.23 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> and pore distribution of 18.4 Å (see Fig. S5 and S6 ESI†) that slightly differ from the theoretical values (2400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and 1.36 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectively) calculated from the DFT optimized crystal structure using a geometric method<sup>45</sup> (see the ESI† for details). These theoretical assessments are performed using a geometric method that considers a perfect crystal with an ideally full evacuation of the solvent although in reality the sample can contain a small fraction of defects and/or a full evacuation is hardly achieved. This deviation has been already observed for a range of mesoporous MOFs including MIL-101 among others.<sup>45b</sup> In addition, *in situ* DRIFT experiments upon CO adsorption were carried out to probe the Lewis sites of the activated Mg<sub>2</sub>(dobpdc) sample (details are given in the ESI, Fig. S7†).<sup>46</sup> The corresponding data show the emergence of the characteristic  $\nu(\text{CO})$  band located at ~2179 cm<sup>-1</sup> attributed to CO interacting with the open metal

sites as was already reported for other MOFs containing open metal sites, *e.g.*, MIL-100(M)<sup>47</sup> and MIL-101(Cr)-4F(1%<sup>21</sup>). Therefore, the Mg<sup>2+</sup> OMS present in Mg<sub>2</sub>(dobpdc) is expected to be the preferential binding site for a polar guest molecule like SO<sub>2</sub>.

An adsorption–desorption SO<sub>2</sub> isotherm was thus collected on the activated sample at 298 K up to 1 bar. The resulting adsorption isotherm reported in Fig. 1 is of type-IV with a characteristic stepwise profile. At the initial stage of adsorption, from 0 to 0.05 bar, the SO<sub>2</sub> uptake sharply increases to ~6 mmol g<sup>-1</sup> that fits with the theoretical concentration of open metal sites (6.28 mmol g<sup>-1</sup>) exhibited by Mg<sub>2</sub>(dobpdc). This suggests the coordination of each metal site by one SO<sub>2</sub> molecule and confirms a full evacuation of the OMS sites as observed using the IR spectrum and thermogravimetric analysis (Fig. S3 and S4†). The SO<sub>2</sub> uptake gradually increased to ~13 mmol g<sup>-1</sup> as the gas pressure increased to 0.4 bar. The SO<sub>2</sub> uptake reaches the saturation capacity at 0.5 bar and finally accounts for ~19.5 mmol g<sup>-1</sup> at 1 bar. Remarkably, the SO<sub>2</sub> uptake in Mg<sub>2</sub>(dobpdc) is higher than that shown by other representative MOFs at 298 K and up to 1 bar, see Table S1† (*e.g.*, MFM-170,<sup>20</sup> MIL-101(Cr)-4F(1%),<sup>21</sup> and the cucurbituril-MOF composite CB6@MIL-101-Cl,<sup>22</sup> with reported SO<sub>2</sub> uptakes of 17.5 mmol g<sup>-1</sup>, 18.4 mmol g<sup>-1</sup> and 17.0 mmol g<sup>-1</sup>, respectively). On the other hand, the SO<sub>2</sub> adsorption of Mg<sub>2</sub>(dobpdc) at 0.1 bar is lower (7.4 mmol g<sup>-1</sup>) than that of benchmark materials such as HKUST-1,<sup>18</sup> SIFSIX-1-Cu,<sup>14i</sup> MFM-300(Sc),<sup>19c</sup> and NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti)<sup>48</sup> with a reported SO<sub>2</sub> capture of 10.1, 8.74, 8 and 7.9 mmol g<sup>-1</sup>, respectively. At a pressure of 0.01 bar, Mg<sub>2</sub>(dobpdc) exhibits a SO<sub>2</sub> uptake of 3.37 mmol g<sup>-1</sup> comparable to the value reported for NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) (3.0 mmol g<sup>-1</sup>, measured at 293 K) and SIFSIX-1-Cu (3.43 mmol g<sup>-1</sup>) while surpassing NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) (1.2 mmol g<sup>-1</sup> measured at 293 K). Janiak *et al.*, published very recently,<sup>18</sup> a detailed study on the SO<sub>2</sub> capture at low pressure (0.01 bar) for a range of porous materials and the performance we revealed for Mg<sub>2</sub>(dobpdc) exceeds most of the SO<sub>2</sub> adsorption uptakes reported so far for a porous material. Remarkably, at a very low pressure of 0.002 bar, Mg<sub>2</sub>(dobpdc) captures 2.35 mmol g<sup>-1</sup> of SO<sub>2</sub> and only three materials exceed this level of performance: Ni-gallate, Co-gallate and Mg-gallate with associated SO<sub>2</sub> uptakes of 4.25, 6.13,

6.09 mmol g<sup>-1</sup> at 298 K and 0.002 bar, respectively as reported very recently by Z. Bao *et al.*<sup>13a</sup> Therefore, Mg<sub>2</sub>(dobpdc) appears as an excellent sorbent candidate for SO<sub>2</sub> capture at very low-pressure thanks to its high chemical stability and cyclability. Further, the desorption isotherm shows a small hysteresis suggesting a relatively high SO<sub>2</sub>/MOF interaction energy (Fig. 1).

Grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulations were further performed to shed light on the microscopic mechanism at the origin of this unprecedented SO<sub>2</sub> adsorption capacity. It has been widely discussed in the literature that generic force fields such as UFF<sup>49</sup> or DREIDING<sup>50</sup> are unsuitable to represent the host–guest interactions for open-metal sites containing MOFs.<sup>51</sup> Herein, we have developed a set of specific force field parameters to accurately describe the binding strength of SO<sub>2</sub>–Mg<sup>2+</sup> open metal sites using van der Waals corrected (rev-vdW-DF2) periodic density functional theory (DFT) calculations. An empty crystal structure of the Mg<sub>2</sub>(dobpdc) framework was first constructed and fully optimized, *i.e.*, relaxation of both atomic positions and lattice parameters at the DFT level using the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) functional in a combination of Grimme's empirical dispersion correction with Becke–Johnson damping (DFT-D3/BJ)<sup>34,35</sup> based on the isostructural single-crystal XRD structure of Zn-analogues.<sup>30</sup> It has been assumed that a subtle structure change triggered by guest adsorption might impact the overall guest binding with the MOF surface.

Therefore, the MOF structure was re-optimised with one SO<sub>2</sub> molecule loaded near each of the Mg<sup>2+</sup> open metal sites to obtain the equilibrium configuration for the subsequent binding energy calculations. The SO<sub>2</sub> molecules interact with Mg<sup>2+</sup> open metal sites *via* their oxygen atoms with a characteristic separating distance of 2.17 Å associated with a binding energy of –80.5 kJ mol<sup>-1</sup>. Interestingly, one of the S–O arms of the SO<sub>2</sub> molecule aligns in the same direction as that of the O(aryloxide)–C bond of the dobpdc<sup>4-</sup> ligand associated with O(SO<sub>2</sub>)–O(aryloxide) and O(SO<sub>2</sub>)–O(aryloxide) distances of 2.83 Å and 2.92 Å, respectively, as depicted in Fig. 2 and S8.†

In our parameterisation scheme, the interactions between SO<sub>2</sub> and Mg<sup>2+</sup> sites were described by a combination of Morse and Coulomb potentials while the pairwise nonbonding interactions between other framework atoms and the SO<sub>2</sub> molecule

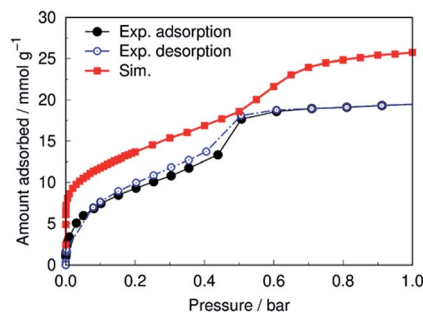


Fig. 1 Experimental SO<sub>2</sub> adsorption–desorption isotherm collected for a fully activated Mg<sub>2</sub>(dobpdc) sample (filled black circles = adsorption; open blue circles = desorption) compared with the GCMC calculated adsorption isotherm (red squares) at 298 K and up to 1 bar.

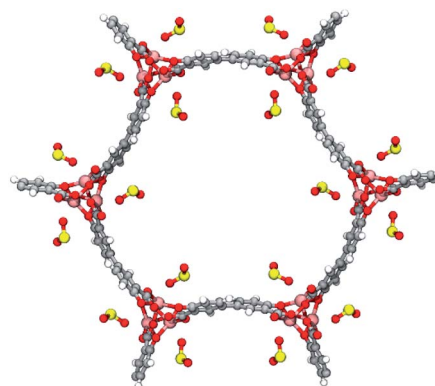


Fig. 2 DFT-optimised structure of the SO<sub>2</sub> loaded Mg<sub>2</sub>(dobpdc) MOF corresponding to one SO<sub>2</sub> molecule adsorbed on each Mg<sup>2+</sup> site.

were described by Lennard-Jones (LJ) 12-6 potential and coulombic contributions. The LJ parameters for all atoms of the  $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$  framework and  $\text{SO}_2$  molecule were adopted from UFF<sup>49</sup> and Potoff *et al.*,<sup>52</sup> respectively. Here, Lorentz–Berthelot mixing rules were used to determine cross interactions between these MOF atoms and the sulfur and oxygen atoms of the  $\text{SO}_2$  molecule. We used an approaching path consisting of 23 distinct  $\text{SO}_2$ –MOF configurations to determine the Morse potential parameters for the  $\text{SO}_2$ – $\text{Mg}^{2+}$  pairwise interactions (full details of the parametrization scheme are provided in the Experimental section).

GCMC simulations based on the newly DFT-derived DFT  $\text{SO}_2/\text{Mg}^{2+}$  force fields well reproduce the characteristic  $\text{SO}_2$ –MOF interacting distances of the DFT determined equilibrium geometry as evidenced in the corresponding radial distribution function (RDF) plot calculated at low pressure (see Fig. S10<sup>†</sup>). The enthalpy of adsorption calculated for  $\text{SO}_2$  at very low coverage is  $\sim -90 \text{ kJ mol}^{-1}$  in excellent agreement with the DFT-calculated binding energy ( $-85 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Fig. 1 evidences that the shape of the experimental  $\text{SO}_2$  adsorption isotherm is well reproduced by the GCMC calculations. However, the calculated total uptakes overestimated the experimental data primarily reminiscent of the higher pore volume ( $1.36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) obtained for the DFT optimised crystal structure, compared to the experimental value ( $1.23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). The steep uptake at the beginning of the isotherm corresponds to an initial coordination of each  $\text{Mg}^{2+}$  site by one  $\text{SO}_2$  molecule with a  $\text{Mg}$ – $\text{O}(\text{SO}_2)$  characteristic distance of about  $2.2 \text{ \AA}$  (primary adsorption sites, see the illustration in Fig. 3a). Immediately after a small increment of gas pressure, a cooperative adsorption of one additional  $\text{SO}_2$  molecule occurs in the vicinity of the organic linker (secondary adsorption sites, see Fig. 3b and c as well as the Movie provided in the ESI<sup>†</sup>). These secondary adsorption sites are further corroborated by the corresponding RDFs plotted between both  $\text{O}(\text{SO}_2)$  and  $\text{S}(\text{SO}_2)$  and the C atoms of the MOF linker which show peak positions at  $3.1$  and  $3.8 \text{ \AA}$ , respectively (see Fig. S11<sup>†</sup>). This dual-site adsorption mode is probably at the origin of the overestimation of the experimental adsorption uptake in the very low domain of pressure. The

adsorption snapshots provided in Fig. 3 show that even at  $P = 0.01$  bar additional  $\text{SO}_2$  molecules are accumulating in between two  $\text{SO}_2$  chains along the  $\text{Mg}^{2+}$  sites, giving rise to more than one  $\text{SO}_2$  molecule surrounding the region next to the  $\text{Mg}^{2+}$  open metal sites. As the pressure continues to increase, we observe further clustering of the  $\text{SO}_2$  molecules around  $\text{Mg}^{2+}$  sites. As a result of the higher pore volume of our DFT calculated  $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$  model, the GCMC calculated isotherm shows complete pore filling at a higher ( $0.65$  bar) pressure compared to the experimentally observed saturation pressure ( $0.5$  bar) associated to a theoretical saturation uptake of  $23 \text{ mmol g}^{-1}$  which gives the optimum performance for this MOF. In these intermediate and high-pressure domains, the simulated adsorption enthalpy ranges from  $-35$ – $-50 \text{ kJ mol}^{-1}$  (see Fig. S11<sup>†</sup>) in good agreement with the experimental isosteric heat of sorption calculated under this experimental condition ( $-36.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Fig. S12 and S13<sup>†</sup>).

Later, we decided to investigate the structural stability of  $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$  after the  $\text{SO}_2$  adsorption–desorption experiment. A PXRD experiment confirmed the retention of its crystallinity (see Fig. S14, ESI<sup>†</sup>), after the first  $\text{SO}_2$  sorption experiment.

Cycling  $\text{SO}_2$  experiments at  $298 \text{ K}$  and  $1$  bar were further performed in order to investigate the stability of the  $\text{SO}_2$  adsorption performance and the regeneration-capacity of  $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$ . When the first  $\text{SO}_2$  adsorption–desorption cycle was completed, a re-activation of the sample was performed by only operating under vacuum ( $1.7 \times 10^{-6}$  torr) for  $30$  minutes at  $298 \text{ K}$ . Thus, it was shown that the  $\text{SO}_2$  adsorption capacity was maintained constant during  $50$  adsorption–desorption cycles ( $19.56 \pm 0.11 \text{ mmol g}^{-1}$ , see Fig. 4 and S15<sup>†</sup>). This result shows that  $\text{SO}_2$  is fully released during the subsequent desorption cycles.

A PXRD experiment of the  $\text{SO}_2$  cycled-material ( $50$  adsorption/desorption cycles) confirmed the retention of the crystal structure (see Fig. S14, ESI<sup>†</sup>). We further assessed the structural stability of  $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$  to humid  $\text{SO}_2$ . Thus, an activated sample of  $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$  was exposed to humid  $\text{SO}_2$  (for  $24 \text{ h}$ ) generated in a home-designed setup (see Fig. S16, ESI<sup>†</sup>). Later, this sample was re-activated and it was re-exposed to

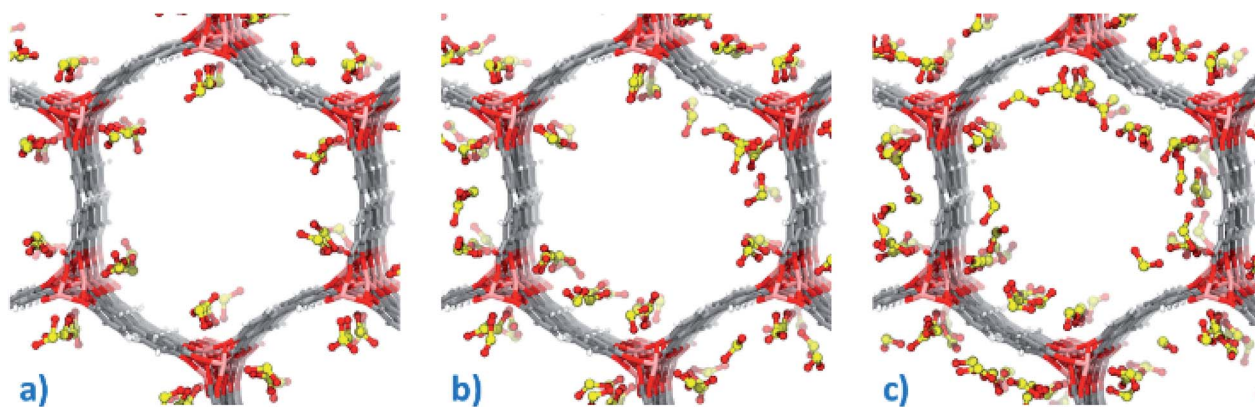


Fig. 3 GCMC simulated adsorption configurations obtained at (a)  $P = 0.0001$  bar, (b)  $P = 0.01$  bar, and (c)  $P = 0.15$  bar corresponding to 6, 8 and 12  $\text{SO}_2$  molecules adsorbed per unit cell of  $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$  respectively (vs.  $6 \text{ Mg}^{2+}$  sites) illustrating the subsequent dual adsorption modes (primary and secondary adsorption sites) in the low domain of pressure.

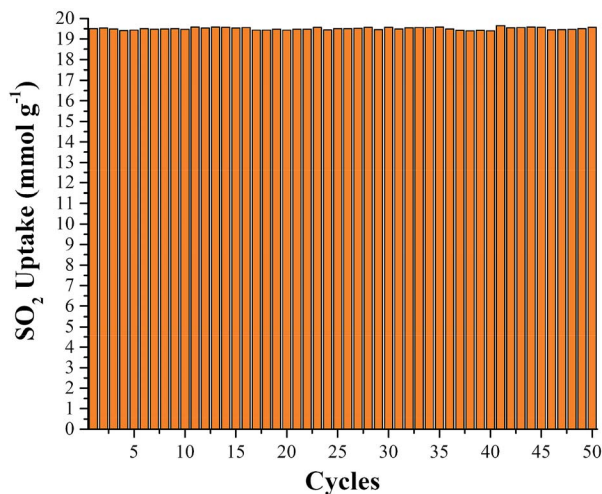


Fig. 4 Adsorption–desorption cycles for SO<sub>2</sub> in Mg<sub>2</sub>(dobpdc) at 1 bar and 298 K. The re-activation of the sample was performed by only operating under vacuum ( $1.7 \times 10^{-6}$  torr) for 30 minutes at room temperature (298 K).

humid SO<sub>2</sub> for another 24 h (second exposure to humid SO<sub>2</sub>). Then after completing 5 cycles of re-exposure to humid SO<sub>2</sub> the sample showed a PXRD pattern comparable to the pristine material (see Fig. S14, ESI<sup>†</sup>).

The only significant change is the decrement of the peak at  $5^\circ$  ( $2\theta$ ), probably due to the retention of water molecules inside the pores. Additional IR experiments were carried out on the MOF after wet SO<sub>2</sub> exposure (see Fig. S17<sup>†</sup>). The presence of water molecules in the MOF pore was confirmed by the existence of a broad band that spanned from  $3000\text{ cm}^{-1}$  to  $3500\text{ cm}^{-1}$  with a maximum around  $3250\text{ cm}^{-1}$  associated with the O–H stretching vibrations of water corresponding to multiple hydrogen-bonded dimers (Fig. S17<sup>†</sup> green spectra). Furthermore, no free carboxylate bands were detected and this confirms the retention of the MOF structure. After the wet SO<sub>2</sub> adsorption there is a decrease in terms of both BET surface area and pore volume, from  $\sim 3300\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  and  $1.23\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  to  $2229\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  and  $0.95\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ , respectively (see Fig. S18<sup>†</sup>). This porosity decrease together with changes in terms of crystallinity (Fig. S14, ESI<sup>†</sup>) suggests a strong interaction between water and the MOF framework. However, upon reactivation under vacuum at  $250^\circ\text{C}$  for 24 h, the BET surface area ( $3250\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) returns to its initial value. Furthermore, the IR spectrum and the powder diffraction pattern, measured after re-activation, both matched with the corresponding data collected for the pristine material, confirming that the slight changes in the adsorption measurements after wet exposure to SO<sub>2</sub> are most probably due to the presence of H<sub>2</sub>O in the pores of the material.

CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> single-component adsorption isotherms were further collected at 298 K and up to 1 bar and are reported in Fig. S18.<sup>†</sup> One can observe that the SO<sub>2</sub> adsorbed amount is much higher as compared to the CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> uptakes in the whole range of pressure. The calculated  $Q_{\text{st}}$  values for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> at a low coverage of  $-32.9\text{ kJ mol}^{-1}$ , and  $-30.6\text{ kJ mol}^{-1}$  respectively are however only slightly lower as compared to the

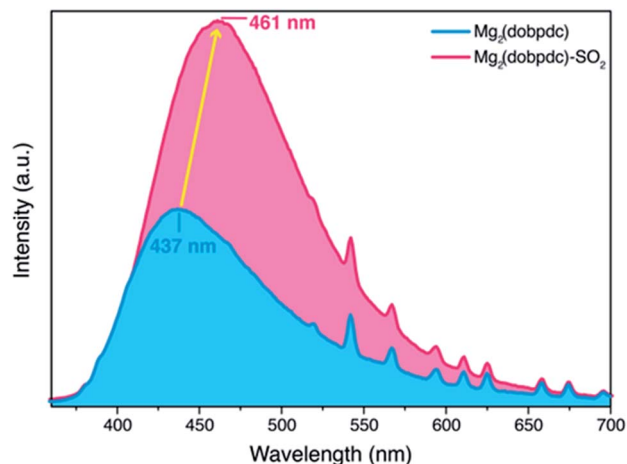


Fig. 5 Emission spectra of Mg<sub>2</sub>(dobpdc) before (blue) and after (pink) exposure to SO<sub>2</sub>. The samples were excited with 320 nm UV-light.

value obtained for SO<sub>2</sub> ( $-36.6\text{ kJ mol}^{-1}$ ). This emphasizes that Mg<sub>2</sub>(dobpdc) is an excellent candidate for SO<sub>2</sub> capture at low pressure; however it also exhibits a good affinity for CO<sub>2</sub> that makes this material moderately effective for SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation. This is confirmed by the ideal adsorbed solution theory (IAST) selectivity value of 1 calculated at 0.01 bar (see Fig. S19–S24 and Table S6<sup>†</sup>).

At a further stage, we explored the possibility of using this MOF as a fluorescent SO<sub>2</sub> detector. Under UV light irradiation, Mg<sub>2</sub>(dobpdc) exhibits a broad photoluminescence centered at 437 nm, likely originating from the dobpdc fragment. However, upon SO<sub>2</sub> exposure, the photoluminescence shifts to 461 nm, and its intensity increases by a factor of three (Fig. 5). Such a change in position and intensity can be attributed to the electronic effect that SO<sub>2</sub> exerts on the framework when coordinated to the Mg-centres, which is subsequently transferred to the dobpdc linker. To further test the possibility of using Mg<sub>2</sub>(dobpdc) as a fluorescence detector, we carried out control experiments, in which we tested the fluorescence of Mg<sub>2</sub>(dobpdc) after activation, SO<sub>2</sub> exposure, and air exposure (Fig. S25<sup>†</sup>). Clearly, none of these conditions significantly altered the shape or intensity of the emission, which is a good indicator that the change in fluorescence is due to SO<sub>2</sub> adsorption/coordination and not due to other factors. The latter, alongside the significant shift in intensity and position, suggests that this material could indeed be used for SO<sub>2</sub>-detection, albeit further experiments, particularly on sensibility, still need to be carried out.

## Conclusions

To summarise, we explored the SO<sub>2</sub> adsorption properties of the Mg-based MOF. Mg<sub>2</sub>(dobpdc) exhibits the highest SO<sub>2</sub> uptake ( $19.5\text{ mmol g}^{-1}$  at 298 K and 1 bar) reported for a structurally stable MOF material, combined with an excellent cyclability performance, facile SO<sub>2</sub> regeneration at room temperature and remarkable chemical stability even to humid SO<sub>2</sub>. Furthermore, advanced molecular simulations confirmed the preferential

binding sites for SO<sub>2</sub> within pore walls through O(SO<sub>2</sub>)-Mg<sup>2+</sup> interactions. Finally, fluorescence studies exhibited a significant change in the emission spectra after SO<sub>2</sub> adsorption, postulating this material as a promising candidate for SO<sub>2</sub> detection.

## Author contributions

E. Martínez-Ahumada, D. won Kim, and M. Wahiduzzaman contributed equally to this work: data curation, methodology, conceptualisation, and writing. D. R. Williams, A. López-Olvera, S. López-Morales and V. Martis: SO<sub>2</sub> adsorption section: data curation and methodology. H. A. Lara-García carried out the DRIFTS experiments. P. Carmona-Monroy and D. Solis-Ibarra: fluorescence section: methodology, data curation and writing. I. A. Ibarra, G. Maurin and C. S. Hong: conceptualised, outlined, drafted, and supervised the completion of the manuscript. All authors reviewed and contributed to this manuscript.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

The authors thank MSc A. Tejada-Cruz (powder X-ray; IIM-UNAM), PAPIIT-UNAM (IN202820), México for financial support. E. M.-A. thanks CONACYT for a PhD fellowship (770954). Thanks to U. Winnberg (Pharma View Consulting SC) for scientific discussions and G. Ibarra-Winnberg for conceptualising the design of this contribution. C. S. H. acknowledges financial support from the National Research Foundation of Korea (NRF-2021R1A2B5B03086313 and 2019R1A6A1A11044070). The computational work was performed using HPC resources from GENCI-CINES (Grant A0100907613).

## Notes and references

- 1 J. N. Galloway, *Water, Air, Soil Pollut.*, 1995, **85**, 15.
- 2 M. Kampa and E. Castana, *Environ. Pollut.*, 2008, **151**, 362.
- 3 N. Greenberg, R. S. Carel, E. Derazne, H. Bibi, M. Shpriz, D. Tzur and B. A. Portnov, *J. Toxicol. Environ. Health, Part A*, 2016, **79**, 342.
- 4 P. Córdoba, *Fuel*, 2015, **144**, 274.
- 5 J.-Y. Lee, T. C. Keener and Y. J. Yang, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 2009, **59**, 725.
- 6 (a) J. Saravia, G. I. Lee, S. Lomnicki, B. Dellinger and S. A. Cormier, *J. Biochem. Mol. Toxicol.*, 2013, **27**, 56; (b) S. Furmaniak, A. P. Terzyk, P. A. Gauden, P. Kowalczyk and G. S. Szymanski, *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **578**, 85; (c) J. L. Llanos, A. E. Fertitta, E. S. Flores and E. J. Bottani, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 8448; (d) P. Zhang, H. Wanko and J. Ulrich, *Chem. Eng. Technol.*, 2007, **30**, 635.
- 7 (a) F. Rezaei and C. W. Jones, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 12192; (b) J. P. Boudou, M. Chehimi, E. Broniek, T. Siemieniowska and J. Bimer, *Carbon*, 2003, **41**, 1999.
- 8 (a) D. Fowler, P. Brimblecombe, J. Burrows, M. R. Heal, P. Grennfelt, D. S. Stevenson, A. Jowett, E. Nemitz, M. Coyle, X. Liu, Y. Chang, G. W. Fuller, M. A. Sutton, Z. Klimont, M. H. Unsworth and M. Viena, *Philos. Trans. R. Soc., A*, 2020, **378**, 20190314; (b) B. J. Finlayson-Pitts, *Faraday Discuss.*, 2017, **200**, 11.
- 9 F. W. Adams, *Ind. Eng. Chem.*, 1933, **25**(4), 424.
- 10 B. Dou, W. Pan, Q. Jin, W. Wang and Y. Li, *Energy Convers. Manag.*, 2009, **50**(10), 2547.
- 11 (a) D. B. Gingerich, E. Grol and M. S. Mauter, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2018, **4**, 909; (b) *Technical Development Document for the Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Steam Electric Power Generating Point Source Category*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 2015.
- 12 T. A. Ghebreyesus and H. H. P. Kluge, *WHO Global Air Quality Guidelines. Particulate Matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), Ozone, Nitrogen Dioxide, Sulfur Dioxide and Carbon Monoxide*, World Health Organization, Geneva, 2021, Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.
- 13 (a) F. Chen, D. Lai, L. Guo, J. Wang, P. Zhang, K. Wu, Z. Zhang, Q. Yang, Y. Yang, B. Chen, Q. Rend and Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 9040; (b) M. A. Hanif, N. Ibrahim and A. A. Jalil, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2020, **27**, 27515.
- 14 (a) S. Yang, L. Liu, J. Sun, K. M. Thomas, A. J. Davies, M. W. George, A. J. Blake, A. H. Hill, A. N. Fitch, C. C. Tang and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 4954; (b) L. M. Rodriguez-Albelo, E. Lopez-Maya, S. Hamad, A. R. Ruiz-Salvador, S. Calero and J. A. R. Navarro, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 1; (c) S. Glomb, D. Woschko, G. Makhloufi and C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 37419; (d) K. Tan, P. Canepa, Q. Gong, J. Liu, D. H. Johnson, A. Dyevoich, P. K. Thallapally, T. Thonhauser, J. Li and Y. J. Chabal, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 4653; (e) A. S. Rad and A. Chourani, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2017, **27**, 1826; (f) C. A. Fernandez, P. K. Thallapally, R. K. Motkuri, S. K. Nune, J. C. Sumrak, J. Tian and J. Liu, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 1037; (g) P. K. Thallapally, R. K. Motkuri, C. A. Fernandez, B. P. McGrail and G. S. Behrooz, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 4909; (h) M. Mon, E. Tiburcio, J. Ferrando-Soria, R. Gil San Millán, J. A. R. Navarro, D. Armentano and E. Pardo, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 9063; (i) X. Cui, Q. Yang, L. Yang, R. Krishna, Z. Zhang, Z. Bao, H. Wu, Q. Ren, W. Zhou, B. Chen and H. Xing, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1606929.
- 15 J.-H. Jung, K.-S. Yoo, H.-G. Kim, H.-K. Lee and B.-H. Shon, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2007, **13**(4), 512.
- 16 J. Kaminski, *Appl. Energy*, 2003, **75**, 165.
- 17 P. Brandt, S.-H. Xing, J. Liang, G. Kurt, A. Nuhnen, O. Weingart and C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 29137.
- 18 P. Brandt, A. Nuhnen, S. Öztürk, G. Kurt, J. Liang and C. Janiak, *Adv. Sustain. Syst.*, 2021, **5**, 2000285.
- 19 (a) S. Yang, J. Sun, A. J. Ramirez-Cuesta, S. K. Callear, W. I. F. David, D. P. Anderson, R. Newby, A. J. Blake, J. E. Parker, C. C. Tang and M. Schröder, *Nat. Chem.*, 2012,

- 4, 887; (b) M. Savage, Y. Cheng, T. L. Easun, J. E. Eyley, S. P. Argent, M. R. Warren, W. Lewis, C. Murray, C. C. Tang, M. D. Frogley, G. Cinque, J. Sun, S. Rudić, R. T. Murden, M. J. Benham, A. N. Fitch, A. J. Blake, A. J. Ramirez-Cuesta, S. Yang and M. Schröder, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 8705; (c) J. A. Zárate, E. Sánchez-González, D. R. Williams, E. González-Zamora, V. Martis, A. Martínez, J. Balmaseda, G. Maurin and I. A. Ibarra, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 15580; (d) C. P. Krap, R. Newby, A. Dhakshinamoorthy, H. García, I. Cebula, T. E. Easun, M. Savage, J. E. Eyley, S. Gao, A. J. Blake, W. Lewis, P. H. Beton, M. R. Warren, D. R. Allan, M. D. Frogley, C. C. Tang, G. Cinque, S. Yang and M. Schröder, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 1076; (e) J.-X. Liu, J. Li, W.-Q. Tao and Z. Li, *Fluid Phase Equilib.*, 2021, **536**, 112963.
- 20 G. L. Smith, J. E. Eyley, X. Han, X. Zhang, J. Li, N. M. Jacques, H. G. W. Godfrey, S. P. Argent, L. J. M. McPherson, S. J. Teat, Y. Cheng, M. D. Frogley, G. Cinque, S. J. Day, C. C. Tang, T. L. Easun, S. Rudić, A. J. Ramirez-Cuesta, S. Yang and M. Schröder, *Nat. Mater.*, 2019, **18**, 1358.
- 21 E. Martínez-Ahumada, M. L. Díaz-Ramírez, H. A. Lara-García, D. R. Williams, V. Martis, V. Jancik, E. Lima and I. A. Ibarra, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 11515.
- 22 Y. Sun, J. Liang, P. Brandt, A. Spieß, S. Öztürk and C. Janiak, *Nanoscale*, 2021, **13**, 15952.
- 23 H.-Y. Li, S.-N. Zhao, S.-Q. Zang and J. Li, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 6364.
- 24 V. Chernikova, O. Yassine, O. Shekhah, M. Eddaoudi and K. N. Salama, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 5550.
- 25 M. R. Tchalala, P. M. Bhatt, K. N. Chappanda, S. R. Tavares, K. Adil, Y. Belmabkhout, A. Shkurenko, A. Cadiau, N. Heymans, G. De Weireld, G. Maurin, K. N. Salama and M. Eddaoudi, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 1328.
- 26 M. E. DMello, N. G. Sundaram, A. Singh, A. K. Singh and S. B. Kalidindi, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 349.
- 27 M. Wang, L. Guo and D. Cao, *Anal. Chem.*, 2018, **90**, 3608.
- 28 X. Zhang, I. da Silva, H. G. W. Godfrey, S. K. Callear, S. A. Sapchenko, Y. Cheng, I. Vitorica-Yrezabal, M. D. Frogley, G. Cinque, C. C. Tang, C. Giacobbe, C. Dejoie, S. Rudic, A. J. Ramirez-Cuesta, M. A. Denecke, S. Yang and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 16289.
- 29 D. W. Kim, D. W. Kang, M. Kang, J.-H. Lee, J. H. Choe, Y. S. Chae, D. S. Choi, H. Yun and C. S. Hong, *Angew. Chem.*, 2020, **132**, 22720.
- 30 T. M. McDonald, W. R. Lee, J. A. Mason, B. M. Wiers, C. S. Hong and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(16), 7056.
- 31 G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1996, **54**(16), 11169.
- 32 G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, **59**(3), 1758.
- 33 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**(18), 3865.
- 34 S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**(15), 154104.
- 35 S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2004, **25**(12), 1463.
- 36 T. A. Manz, *RSC Adv.*, 2017, **7**(72), 45552.
- 37 N. G. Limas and T. A. Manz, *RSC Adv.*, 2016, **6**(51), 45727.
- 38 T. A. Manz and N. G. Limas, *RSC Adv.*, 2016, **6**(53), 47771.
- 39 K. Lee, É. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist and D. C. Langreth, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, **82**(8), 081101.
- 40 I. Hamada, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2014, **89**(12), 121103.
- 41 F. Sokolić, Y. Guissani and B. Guillot, *Mol. Phys.*, 1985, **56**(2), 239.
- 42 Q. Yang and C. Zhong, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(2), 655.
- 43 D.-Y. Peng and D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1976, **15**(1), 59.
- 44 T. F. Willems, C. H. Rycroft, M. Kazi, J. C. Meza and M. Haranczyk, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **149**(1), 134.
- 45 (a) H. Frost, T. Düren and R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 9565; (b) P. Horcajada, H. Chevreau, D. Heurtaux, F. Benyettou, F. Salles, T. Devic, A. Garcia-Marquez, C. Yu, H. Lavarard, C. L. Dutson, E. Magnier, G. Maurin, E. Elkaïm and C. Serre, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 6872.
- 46 K. I. Hadjiivanov and G. N. Vayssilov, *Adv. Catal.*, 2002, **47**, 307.
- 47 (a) H. Leclerc, A. Vimont, J.-C. Lavalley, M. Daturi, A. D. Wiersum, P. L. Llwellyn, P. Horcajada, G. Férey and C. Serre, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 11748; (b) A. Vimont, J.-M. Goupil, J.-C. Lavalley, M. Daturi, S. Surblé, C. Serre, F. Millange, G. Férey and N. Audebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 3218.
- 48 P. Brandt, A. Nuhnen, M. Lange, J. Möllmer, O. Weingart and C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 17350.
- 49 A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard and W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10024.
- 50 S. L. Mayo, B. D. Olafson and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8897.
- 51 (a) R. Mercado, B. Vlasisavljevich, L.-C. Lin, K. Lee, Y. Lee, J. A. Mason, D. J. Xiao, M. I. Gonzalez, M. T. Kapelewski, J. B. Neaton and B. Smit, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**(23), 12590; (b) E. Haldoupis, J. Borycz, H. Shi, K. D. Vogiatzis, P. Bai, W. L. Queen, L. Gagliardi and J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**(28), 16058; (c) L. Chen, C. A. Morrison and T. Düren, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**(35), 18899; (d) P. G. M. Mileo, K. H. Cho, J. Park, S. Devautour-Vinot, J.-S. Chang and G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 23014.
- 52 M. B. H. Ketko, G. Kamath and J. Potoff, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 4949.

Porous Organic Cages **Hot Paper**

How to cite:

International Edition: doi.org/10.1002/anie.202104555

German Edition: doi.org/10.1002/ange.202104555

# SO<sub>2</sub> Capture Using Porous Organic Cages

Eva Martínez-Ahumada<sup>+</sup>, Donglin He<sup>+</sup>, Victoria Berryman, Alfredo López-Olvera, Magali Hernandez, Vojtech Jancik, Vladimir Martis, Marco A. Vera, Enrique Lima, Douglas J. Parker, Andrew I. Cooper,\* Ilich A. Ibarra,\* and Ming Liu\*

**Abstract:** We report the first experimental investigation of porous organic cages (POCs) for the demanding challenge of SO<sub>2</sub> capture. Three structurally related N-containing cage molecular materials were studied. An imine-functionalized POC (CC3) showed modest and reversible SO<sub>2</sub> capture, while a secondary-amine POC (RCC3) exhibited high but irreversible SO<sub>2</sub> capture. A tertiary amine POC (6FT-RCC3) demonstrated very high SO<sub>2</sub> capture (13.78 mmol g<sup>-1</sup>; 16.4 SO<sub>2</sub> molecules per cage) combined with excellent reversibility for at least 50 adsorption-desorption cycles. The adsorption behavior was investigated by FTIR spectroscopy, <sup>13</sup>C CP-MAS NMR experiments, and computational calculations.

## Introduction

Modern society faces critical challenges related to controlling the release of toxic pollutants into the atmosphere. Air pollution reduction is a fundamental part of strategies to tackle climate change.<sup>[1]</sup> Air pollution produces a large variety of health problems (e.g., morbidity and premature death)<sup>[2]</sup> and it also accounts for decreases in biodiversity, water acidification and crop damage.<sup>[3]</sup> Sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>), is a colourless, irritating and non-flammable gas with a sharp odour, which can be absorbed through the respiratory system or by dermal contact.<sup>[4]</sup> SO<sub>2</sub> is highly toxic to humans, and exposures over 100 ppm can be deadly.<sup>[5]</sup> The frightening increase in SO<sub>2</sub> emissions by anthropogenic activities such as fossil fuel combustion<sup>[6]</sup> creates an urgent for immediate

environmental remediation action. In fact, the World Health Organization (WHO) has classified SO<sub>2</sub> as one of the most hazardous air pollutants with catastrophic health effects, correlated primarily to severe modifications of the respiratory system (e.g., broncho-constriction in lung function).<sup>[7]</sup> For example, if a healthy person is exposed to a SO<sub>2</sub> concentration of 1.5 ppm for just a few minutes, it can produce a temporary inability to breathe.<sup>[8]</sup> At slightly higher concentrations, SO<sub>2</sub> can cause laryngitis, chronic bronchitis and severe infections of the respiratory tract.<sup>[9]</sup> Air quality guidelines advise the maximum values for human exposure to SO<sub>2</sub> to be 500 µg m<sup>-3</sup> (175 ppb) over 10 min and 20 µg m<sup>-3</sup> (8 ppb) for daily averages.<sup>[10]</sup> To comply with these standards, significant quantities of SO<sub>2</sub> must be removed from our environment to ensure both human health protection and environment preservation, particularly in urban areas.

One of the first techniques to remove SO<sub>2</sub>, spiral-tile packed tower, was developed in 1933.<sup>[11]</sup> Currently, the most common strategies for SO<sub>2</sub> removal from industrial combustion units are scrubbers. Typically, electricity power plants employ desulphuration methods based on aqueous alkaline solutions and/or wet-sulphuric-acid processes.<sup>[12]</sup> However, these methods create huge quantities of wastewater, corrosion of pipelines, substantial cost of use and recovery, and leave traces of SO<sub>2</sub> (approximately 400 ppm<sup>[13]</sup>), posing a foremost health risk according to the WHO.<sup>[14]</sup> As a result of these disadvantages, we need to explore more efficient and effective technologies for the capture of SO<sub>2</sub>, and solid state materials show potential to overcome many of these pitfalls.

[\*] E. Martínez-Ahumada,<sup>[†]</sup> A. López-Olvera, M. Hernandez, Prof. E. Lima, Prof. I. A. Ibarra  
Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFRoS), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México  
Circuito Exterior s/n, CU, Coyoacán, 04510, Ciudad de México (Mexico)  
E-mail: argel@unam.mx  
D. He,<sup>[†]</sup> Dr. V. Berryman, Dr. D. J. Parker, Prof. A. I. Cooper, Dr. M. Liu  
Department of Chemistry, Materials Innovation Factory, and Leverhulme Centre for Functional Materials Design, University of Liverpool  
Liverpool L69 7ZD (UK)  
E-mail: aicooper@liverpool.ac.uk  
ming.liu@liverpool.ac.uk  
Prof. V. Jancik  
Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM  
Carretera Toluca-Atlaconulco km 14.5, C.P.50200 Toluca, Estado de México (Mexico)  
and  
Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química

Circuito Exterior s/n, CU, Coyoacán, 04510, Ciudad de México (Mexico)

Dr. V. Martis  
Surface Measurement Systems  
Unit 5, Wharfside, Rosemont Road, London HA0 4PE (UK)

Dr. M. A. Vera  
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa  
San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P. 09340, Ciudad de México (Mexico)

[\*] These authors contributed equally to this work.

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:  
 <https://doi.org/10.1002/anie.202104555>.

© 2021 The Authors. Angewandte Chemie International Edition published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

For example, the removal of SO<sub>2</sub> has been investigated with zeolites,<sup>[15]</sup> but requirement for high temperature (450 °C) and helium flow during the process are drawbacks.<sup>[16]</sup> Other examples of solid materials that have been investigated for SO<sub>2</sub> capture are metal oxides,<sup>[17]</sup> however, strong SO<sub>2</sub> interactions (chemisorption) leads to an irreversible structure transformation,<sup>[18]</sup> which again impedes their regeneration.

Thus, the development of new materials capable of adsorbing, preferably physisorbing, high quantities of SO<sub>2</sub> is being increasingly investigated.<sup>[19]</sup> For example, hybrid porous materials such as Metal-Organic Frameworks (MOFs), have been investigated for the capture of SO<sub>2</sub> with some promising results from limited numbers of chemically-stable MOFs to SO<sub>2</sub> (e.g., MFM-300(Al),<sup>[20a]</sup> MFM-300(In),<sup>[20b]</sup> MFM-300(Sc),<sup>[20c]</sup> and MIL-101(Cr)-4F(1 %).<sup>[21]</sup> However, the potentially high cost of production for the organic components, combined with (sometimes) challenging scalability makes deployment of these materials difficult. Perhaps the biggest hurdle is the poor chemical stability of many MOFs (and indeed other materials) to SO<sub>2</sub>,<sup>[22]</sup> which is an aggressively corrosive gas. This poses questions for the economics of capturing SO<sub>2</sub> using MOFs on industrial scales.

Porous organic cages (POCs), first reported in 2009, are an emerging subclass of porous materials that are permanently microporous in the solid state.<sup>[23]</sup> Unlike porous frameworks, such as zeolites, MOFs or covalent-organic-frameworks (COFs), the discrete cage molecules are solution processable, and can be used as tectons in the modular construction of highly porous crystalline materials.<sup>[24]</sup> POCs have been explored in various applications related to gas storage and separation. For example, it has been demonstrated that POCs are promising adsorbents for greenhouse gases (SF<sub>6</sub>),<sup>[25]</sup> rare gases, and radioisotope pollutants.<sup>[26]</sup> Of particular relevance here, relatively simple chemical<sup>[27]</sup> or crystal engineering modification<sup>[28]</sup> can lead to POC materials that are exceptionally stable under both acidic and basic conditions. POCs can be easily processed into composite membranes,<sup>[29]</sup> thin films,<sup>[30]</sup> and stationary phases for chromatography separation.<sup>[31]</sup> In the past few years, significant progress has also been made on scaling up specific POC materials, through processes including in batch,<sup>[32]</sup> flow syntheses,<sup>[33]</sup> microwave-assisted synthesis<sup>[34]</sup> and twin screw extrusion.<sup>[35]</sup>

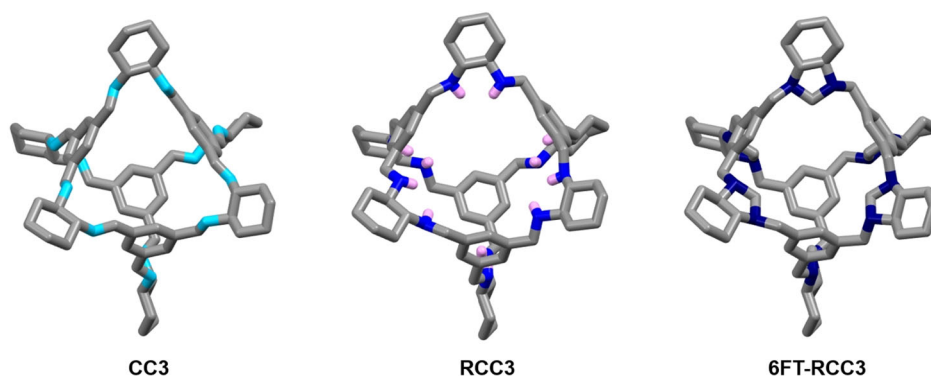
## Results and Discussion

The key to adsorbing large amounts of SO<sub>2</sub> under practical relevant conditions is the careful selection of functional groups that have a high affinity for this acidic gas, as demonstrated in other porous materials that contain -OH or -NH<sub>2</sub> groups.<sup>[36]</sup> Furthermore, it has been demonstrated that the adsorption of SO<sub>2</sub> is preferred

on surfaces with N-containing functional groups<sup>[37]</sup> and its reversibility strongly depends on the basicity of the N species in the adsorbent.<sup>[38]</sup> In fact, most of the materials used in industrial desulphurization technologies are amine solutions.<sup>[39]</sup> Taking that into account, we decided to investigate a series of molecular cages as SO<sub>2</sub> adsorbents with three different N-containing functional groups: imine, CC3; secondary amine, RCC3; and tertiary amine functionalization, 6FT-RCC3, (Figure 1).<sup>[23,27,41]</sup> As can be seen in Figure 1, it is possible to obtain high densities of nitrogen atoms (shown in blue) in these cage materials. It is worth noting that, the three cages are isostructural in crystalline form, with almost identical size, shape and packing mode in solid state (Figure 1).

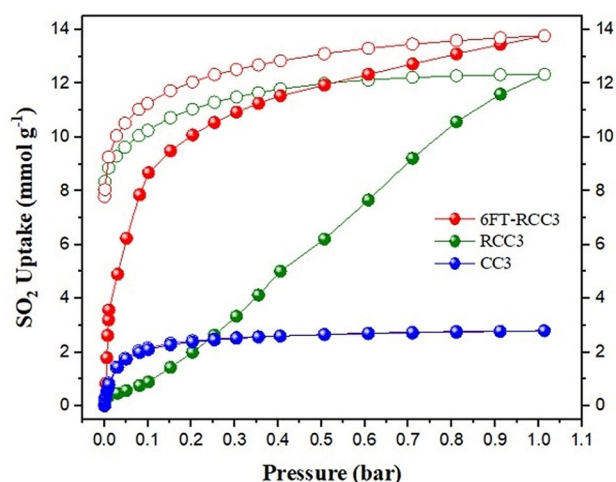
The first molecular cage studied was CC3, this structure contains 12 imine groups per molecular cage (Figure 1 a). CC3 showed a SO<sub>2</sub> uptake of 2.78 mmol g<sup>-1</sup> at 1 bar and 298 K; the isotherm is shown in Figure 2. The SO<sub>2</sub> adsorption capacity agrees (approximately) with the grand canonical Monte Carlo simulations carried out by W. Li and J. Zhang, where the adsorption of different acidic gases in CC3 was studied computationally.<sup>[41]</sup> The simulated isotherm for SO<sub>2</sub> shows an approximate total adsorption of 3.6 mmol g<sup>-1</sup> at 1 bar and 275 K, and an atypical type I shape, associated to Coulomb interaction for SO<sub>2</sub>⋯SO<sub>2</sub> complexes.<sup>[41]</sup> In our case, the experimental adsorption follows a characteristic type-I isotherm without hysteresis that it is associated with the reversibility of the process; that is, physisorption of the gas molecule inside the cages. Somewhat surprisingly given its imine bonding, retention of crystallinity was observed by PXRD after the exposure to SO<sub>2</sub> (ESI Figures S1a). We also carried out an SO<sub>2</sub> adsorption experiment at 308 K to calculate the heat of adsorption (see Table 1 and ESI Figure S2a). The resultant *Q*<sub>st</sub> was equal to 38.46 kJ mol<sup>-1</sup> which is characteristic for a physisorption rather than a chemisorption processes.<sup>[42]</sup> The SO<sub>2</sub> adsorption capacity for CC3 does not compete well with various stable MOFs. The linear uptake portion of the isotherm also implies poor adsorption kinetics and lack of equilibration.

The next material analyzed was a secondary amine-cage RCC3 (Figure 1 b). RCC3 showed a much higher SO<sub>2</sub> uptake



**Figure 1.** Crystal structures (top) and chemical structures (bottom) for porous cage CC3 (a), RCC3 (b), and FT-RCC3 (c). Carbon and nitrogen atoms are shown in grey and blue, respectively. Hydrogen atoms are omitted for clarity, except in at the secondary amine group of RCC3, where hydrogen is shown in whitepink.<sup>[28]</sup>





**Figure 2.** SO<sub>2</sub> adsorption isotherms of CC3 (blue isotherm), RCC3 (green isotherm) and 6FT-RCC3 (red isotherm) at 298 K and 1 bar. Closed symbols (adsorption isotherm), open symbols (desorption isotherm).

**Table 1:** SO<sub>2</sub> adsorption quantities for each cage material at 298 K, 1 bar.

| Sample   | SO <sub>2</sub> Uptake Capacity [mmol g <sup>-1</sup> ] | SO <sub>2</sub> Packing Density [g cm <sup>-3</sup> ] | Heat of Adsorption [kJ mol <sup>-1</sup> ] |
|--|---|---|--|
| CC3 <sup>[a]</sup>   | 2.78  | 0.18*   | 38.46                                      |
| RCC3 <sup>[a]</sup>  | 12.34   | –   | 82.78                                      |
| 6FT-RCC3 <sup>[a]</sup>  | 13.78   | 0.91*   | 43.03                                      |
| MFM-300(In) <sup>[20b]</sup>   | 8.28  | 1.27  | 34.5                                       |
| MIL-101(Cr)-4F-(1%) <sup>[21]</sup>                                      | 18.4  | 0.99  | 54.3                                       |
| MIL-125(Ti)-NH <sub>2</sub> <sup>[36a,b]</sup>                           | 10.8 (3.0) <sup>[c]</sup>                               | 1.06  | 53   |
| MOF-177 <sup>[36a]</sup>   | 25.7 <sup>[d]</sup>                                     | 1.09  | –  |
| [Zn <sub>2</sub> (L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (bipy)] <sup>[36d]</sup> | 10.9 <sup>[d]</sup>                                     | 11.84   | –  |
| MFM-170 <sup>[43]</sup>  | 17.5  | 1.27  | 35.4                                       |
| SIFSIX-3-Zn <sup>[44a]</sup>   | 2.1 (1.68) <sup>[b]</sup>                               | –   | 45.2                                       |
| SIFSIX-3-Ni <sup>[44a]</sup>   | 2.74 (2.43) <sup>[b]</sup>                              | 0.86  | 43.2                                       |
| SIFSIX-1-Cu <sup>[44a]</sup>   | 11.01 (3.43) <sup>[b]</sup>                             | 1.64  | 36.1                                       |
| SIFSIX-2-Cu- <sup>[44a]</sup>  | 6.9 (4.16) <sup>[b]</sup>                               | 1.43  | 38.1                                       |
| P(Ph-4MVIm-Br) <sup>[44b]</sup>  | 8.12 (2.43) <sup>[b]</sup>                              | 4.34  | 76–65.2 <sup>[e]</sup>                     |
| PI-COF-m <sup>[51c]</sup>  | 6.5   | –   | –  |

[a] 12 N atoms per porous cage. [b] 12 BDC-NH<sub>2</sub> linkers per unit cell. [c] at low pressure of 0.01 bar. [d] measured at 293 K. [e] DFT calculations. \* Packing density was calculated considering a previously reported pore volume of 0.973 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> in both cases.<sup>[24]</sup>

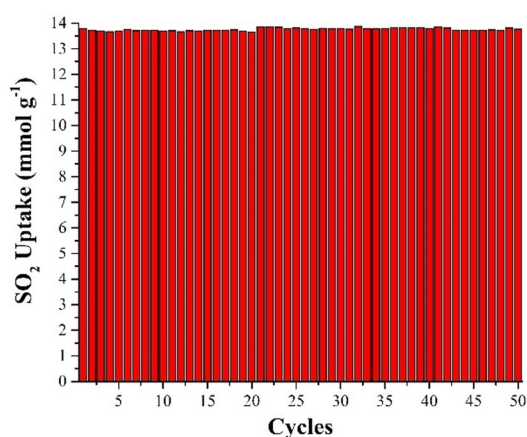
capacity of 12.34 mmol g<sup>-1</sup> at 298 K up to 1 bar, comparable to the current best performing MOF materials for this application, such as MFM-601,<sup>[43a]</sup> SIFSIX-1-Cu,<sup>[44a]</sup> [Zn<sub>2</sub>(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(bipy)],<sup>[36c]</sup> and MFM-202a<sup>[43b]</sup> (12.3, 11.0, 10.9, and 10.2 mmol g<sup>-1</sup>, respectively). The SO<sub>2</sub> isotherm of RCC3 exhibited an open loop hysteresis (Figure 2), indicating limited reversibility with this secondary amine material.

The highest SO<sub>2</sub> capture was achieved with 6FT-RCC3, reaching a maximum uptake of 13.68 mmol g<sup>-1</sup> (Figure 2), this uptake is only behind the reported benchmark MOFs such as MOF-177,<sup>[36a]</sup> MIL-101(Cr) 4F(1%),<sup>[21]</sup> or MFM-170<sup>[43c]</sup> (25.7, 18.4 and 17.5 mmol g<sup>-1</sup>, respectively). It is worth noting that

the BET surface area of abovementioned three MOFs all exceeds 2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, while for 6FT-RCC3 is 396 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. A comparison of SO<sub>2</sub> uptakes and the BET surface area of some representative MOF materials is provided in Figure S3 which highlights the highly competitive SO<sub>2</sub> capture performance of 6FT-RCC3 cage, considering its modest surface area. Interestingly, 6FT-RCC3 shows a significant SO<sub>2</sub> capacity at low SO<sub>2</sub> pressures: at 0.1 bar 6FT-RCC3 captures 8.67 mmol g<sup>-1</sup> of SO<sub>2</sub>. This uptake is slightly higher than the value of 8.28 mmol g<sup>-1</sup> at 1 bar and 298 K observed for MFM-300-(In),<sup>[20b]</sup> a MOF material with a superior surface area (approximately 1100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). When comparing the SO<sub>2</sub> uptake by 6FT-RCC3 at low partial pressures (e.g., 0.01 bar, 0.15 bar and 0.5 bar) the SO<sub>2</sub> capacities were 3.57 mol g<sup>-1</sup>; 9.48 mmol g<sup>-1</sup> and 11.94 mmol g<sup>-1</sup> which outperforms several MOF materials such as: MFM-170 (≈6.5 mmol g<sup>-1</sup> at 0.1 bar),<sup>[43]</sup> SIFSIX-3-Ni (2.43 mmol g<sup>-1</sup> at 0.01 bar),<sup>[44a]</sup> MOF-177 (0.3 mmol g<sup>-1</sup> at 0.01 bar, 1.0 mmol g<sup>-1</sup> at 0.1 bar),<sup>[36a]</sup> MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> (3.0 mmol g<sup>-1</sup> at 0.01 bar, 7.9 mmol g<sup>-1</sup> at 0.1 bar);<sup>[36a]</sup> as well as various polymers/COF materials, such as CTF-CSU41 (6.7 mmol g<sup>-1</sup> at 0.15 bar) and CTF-CSU38 (4.4 mmol g<sup>-1</sup> of at 0.15 bar);<sup>[45]</sup> ionic microporous polymer P(Ph-4MVIm-Br) (2.43 mmol g<sup>-1</sup> at 0.01 bar and 4.14 mmol g<sup>-1</sup> at 0.1 bar);<sup>[44b]</sup> and it is comparable to MOF SIFSIX-1-Cu (3.43 SO<sub>2</sub> mmol g<sup>-1</sup> at 0.01 bar) (see Figure S4).<sup>[44a]</sup> This remarkable uptake at low SO<sub>2</sub> partial pressures indicates the possibility of using solid 6FT-RCC3 for trace SO<sub>2</sub> capture.

6FT-RCC3 shows a type-I isotherm with a moderate degree of hysteresis (Figure 2). Because of the molecular flexibility of both 6FT-RCC3 and RCC3, open loop hysteresis occurs due to swelling effects as observed previously for similar materials.<sup>[46]</sup> The heat of adsorption at zero coverage for each sample is shown in Table 1. The high  $Q_{st}$  value for RCC3 indicates a strong bond between the functional R<sub>2</sub>N-H amine group in RCC<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> which suggests an almost irreversible chemisorption process. The experimental heat of adsorption values obtained for RCC3 and 6FT-RCC3 (82.78 and 43.03 kJ mol<sup>-1</sup>, respective), are in good agreement with different N-based adsorbents such as diamines,<sup>[47]</sup> Merrifield resins,<sup>[48]</sup> ionic liquids,<sup>[49]</sup> and hybrid solvents.<sup>[50]</sup> The preferential adsorption binding site in all cases is the N atom, forming a charge-transfer complex with SO<sub>2</sub> (N→SO<sub>2</sub>).<sup>[50,51]</sup>

To corroborate the reversibility of the process, we carried out SO<sub>2</sub> cyclability experiments on these materials. In the case of RCC3, we only managed to obtain three partial adsorption-desorption cycles of SO<sub>2</sub> (activating under dynamic vacuum with and without heating, see ESI Figure S5). In fact, when RCC3 and 6FT-RCC3 were only activated under vacuum at room temperature, we observed a decrease in SO<sub>2</sub> uptake after the first cycle in both cases. However, re-activation at 80 °C under vacuum for 6FT-RCC3 shows full retention of the adsorption capacity of SO<sub>2</sub> after 50 adsorption-desorption cycles at 298 K (Figure 3 for 6FT-RCC3 and Figure S6 for CC3). These results show that the SO<sub>2</sub> affinity follows the trend: tertiary amine > secondary amine > imine, in good agreement with the basicities of the cage.<sup>[48]</sup> The corroborates that the inclusion of tertiary amines in these porous materials allows higher SO<sub>2</sub> uptake. It is also worth noting that structure



**Figure 3.** Fifty adsorption-desorption cycles for SO<sub>2</sub> in 6FT-RCC3 at 298 K. SO<sub>2</sub> was fully desorbed under dynamic vacuum at 353 K between cycles. No loss of uptake capacity was observed.

of 6FT-RCC3 is intact after 50 SO<sub>2</sub> adsorption-desorption cycles as confirmed by solution NMR experiments (ESI, Figure S10 and S11).

PXRD analyses of RCC3 and 6FT-RCC3 after SO<sub>2</sub> exposure confirm a significant loss in crystallinity. We believe that for RCC3, the high heat of adsorption for SO<sub>2</sub> and the lack of recyclability of the material indicates a chemical transformation of the structure (chemical bonding, N→SO<sub>2</sub>), which may collapse the structure. Conversely, the loss of crystallinity for 6FT-RCC3 can be attributed to the flexibility of the material and the relatively strong interaction with SO<sub>2</sub> molecules, as demonstrated by the heat of adsorption and high sorption cyclability (see Figure 3). We speculate that SO<sub>2</sub> molecules might be accommodated into the pore structure of 6FT-RCC3 as result of the high affinity, even after all the voids in the structure of the crystalline phase have been filled, and eventually disrupt the regular packing. We note that amorphous POCs of this type can be more porous than their crystalline analogues in some cases,<sup>[32]</sup> and hence loss of crystallinity is not necessarily a disadvantage—a key distinguishing feature between these inherently molecular solids and frameworks such as MOFs and COFs, which typically lose their porosity when then become amorphous. This may be particularly beneficial for separations that involve strongly interacting and chemically reactive guests such as SO<sub>2</sub>.

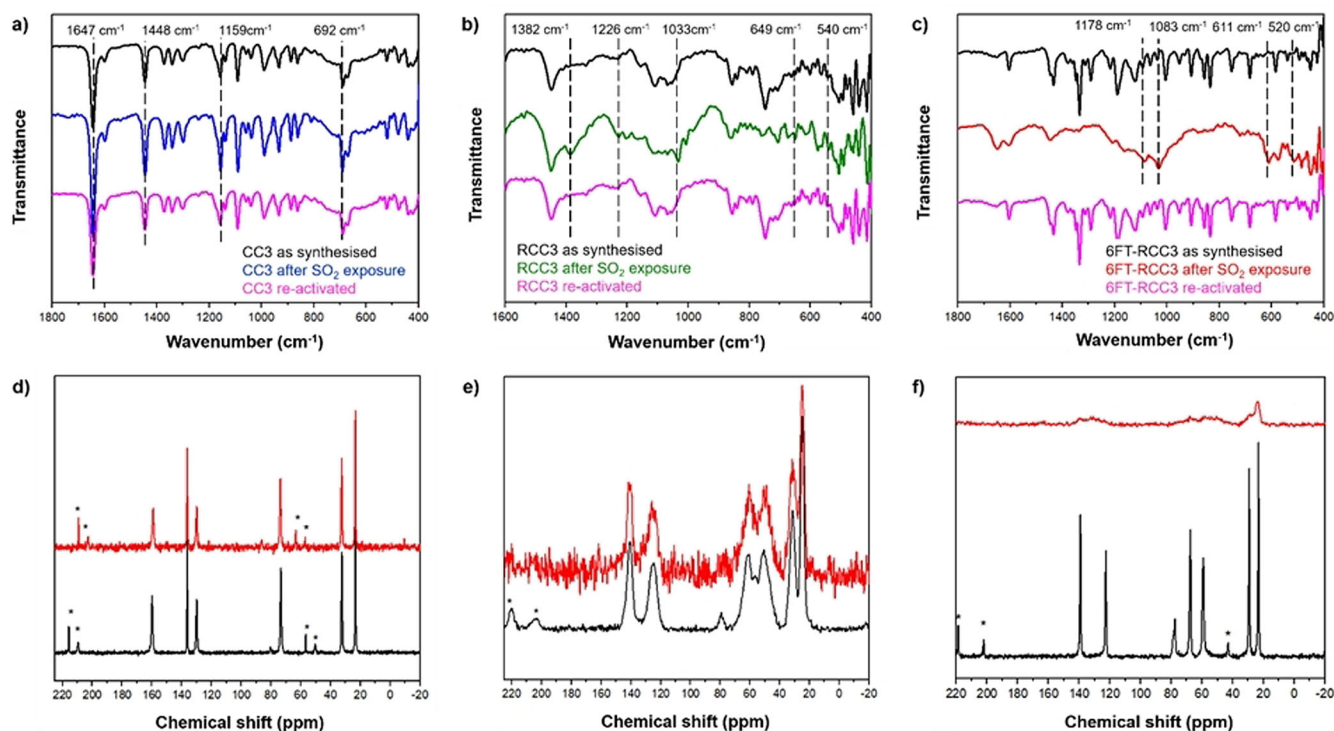
FTIR spectroscopy experiments were performed on the as-synthesised, after SO<sub>2</sub> exposure, and fully re-activated materials to corroborate the preferential binding sites of the SO<sub>2</sub> molecule in the cages (see ESI Figure S7). The fundamental vibrational frequencies of the SO<sub>2</sub> molecule are the symmetric stretch ( $\nu_1$ ), asymmetric stretch ( $\nu_2$ ), and bending motion ( $\nu_3$ ) located at 1153 cm<sup>-1</sup>, 1368 cm<sup>-1</sup>, and 508 cm<sup>-1</sup>, respectively.<sup>[52]</sup> The interaction of SO<sub>2</sub> and amine-based materials can be often be defined, as the formation of a charge-transfer complex, from the N: lone pair of electrons to the antibonding SO<sub>2</sub> orbital (N→SO<sub>2</sub>). This interaction causes the appearance of new SO<sub>2</sub> vibrational bands, as reported for several amines where the formation of charge-transfer is verified.<sup>[50,51,53]</sup> As shown in Figure 4a, the strongest vibrational frequencies are assigned to C=N, CH<sub>2</sub>, C-N,

and C-H stretching modes at 1654 cm<sup>-1</sup>, 1448 cm<sup>-1</sup>, 1160 cm<sup>-1</sup> and 690 cm<sup>-1</sup>, respectively.<sup>[54]</sup> The CC3 spectra before and after SO<sub>2</sub> adsorption showed no changes, and these results are in good agreement with the adsorption isotherm (vide supra), demonstrating the weak SO<sub>2</sub> interaction with the CC3 structure. By contrast, the FTIR spectrum for the RCC3 cage shows new bands after SO<sub>2</sub> adsorption (Figure 4b, green line). These bands at 1382 cm<sup>-1</sup> and 649 cm<sup>-1</sup> are in the range reported for asymmetric stretching and bending for SO<sub>2</sub> gas,<sup>[52]</sup> while the vibrational frequencies at 1226 cm<sup>-1</sup>, 1033 cm<sup>-1</sup> and 540 cm<sup>-1</sup> are associated to the N-S interaction and have been reported for NH<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub>.<sup>[55,56]</sup> These results suggest that the adsorption of SO<sub>2</sub> occurs mainly at the amino groups, while some free SO<sub>2</sub> interacts as a dimer. Additionally, the molecular cage with tertiary amine functionalisation, 6FT-RCC3, showed four vibrational frequencies at 1178 cm<sup>-1</sup>, 1083 cm<sup>-1</sup>, 611 cm<sup>-1</sup> and 520 cm<sup>-1</sup>, which are also related to the formation of an N→SO<sub>2</sub> complex, see Figure 4c.

<sup>13</sup>C CP MAS NMR experiments (Figure 4 bottom) showed a good correlation with the FT-IR for the solid materials. Figure 5a shows a similar spectrum for the CC3 sample both before and after the SO<sub>2</sub> adsorption. Both spectra show narrow NMR signals due to aliphatic carbons at 22.8, 32.4 and 73.5 ppm. Three further peaks assigned to aromatic carbons are observed at 130.0, 136.8 and 159.6 ppm. These resonances are similar in breadth and position before and after SO<sub>2</sub> adsorption, in line with a weak interaction between SO<sub>2</sub> and CC3. The spectra of RCC3 (Figure 4b) are composed by peaks assigned to aliphatic carbons at 24.8, 31.1, 50.6 and 61.9 ppm, and by peaks due to aromatic carbons at 125.6 and 140.5 ppm. In contrast with CC3, the NMR peaks corresponding to RCC3 are broad, in keeping with a more flexible molecular solid structure that has less long-range order. After the SO<sub>2</sub> adsorption, the mobility and chemical environment of carbons, from the primary units, are significantly modified corroborating a strong interaction with the SO<sub>2</sub> molecule. However, the isotropic signals are unmodified suggesting that the structure, at least the primary units of this POC, are unchanged. Finally, the spectra corresponding to the 6FT-RCC3 sample (Figure 4c) show NMR signals of aliphatic carbons at 23.2, 29.4, 58.9, 67.7 and 78.1 ppm and peaks due to aromatic carbons at 122.6 and 139.1 ppm. The peaks before the SO<sub>2</sub> adsorption are narrow suggesting an ordered crystalline solid but after the SO<sub>2</sub> adsorption the peaks became very broad. Signals are observed but the peaks are not sharp or strong enough resolved. It seems that the SO<sub>2</sub> interaction is strong in this material and that the number of molecules inside the pores significantly modifies the structure and the relaxation of NMR signals.

To better understand of the SO<sub>2</sub> adsorption mechanism, we carried out theoretical calculations using density functional theory methods and employing the Gaussian 16 software package.<sup>[57]</sup> Calculations used the PBE<sup>[58]</sup> density functional approximation with Ahlrich's def2-TZVP basis set of a polarized triple- $\zeta$  quality.<sup>[59]</sup> Dispersion was considered with Grimme's D3 dispersion corrections in conjunction with the Becke-Johnson damping parameters.<sup>[60]</sup> Geometries were optimized and vibrational frequencies computed to confirm





**Figure 4.** a–c) FT-IR spectra of as-synthesised, SO<sub>2</sub>-loaded, and regenerated a) CC3, b) RCC3, and c) 6FT-RCC3, split into 1800–400 cm<sup>-1</sup> wavelength region. Dashed lines in (a) shows the strongest vibrational frequencies assigned to C=N, CH<sub>2</sub>, C–N, and C–H stretching modes. Dashed lines in (b) and (c) are a visual guide to the new bands observed after SO<sub>2</sub> exposure. d–f) <sup>13</sup>C CP MAS NMR spectra of as-synthesised (black line) and SO<sub>2</sub>-loaded (red line) of d) CC3, e) RCC3, and f) 6FT-RCC3 porous organic cages. \* Indicates spinning side bands (6 kHz).

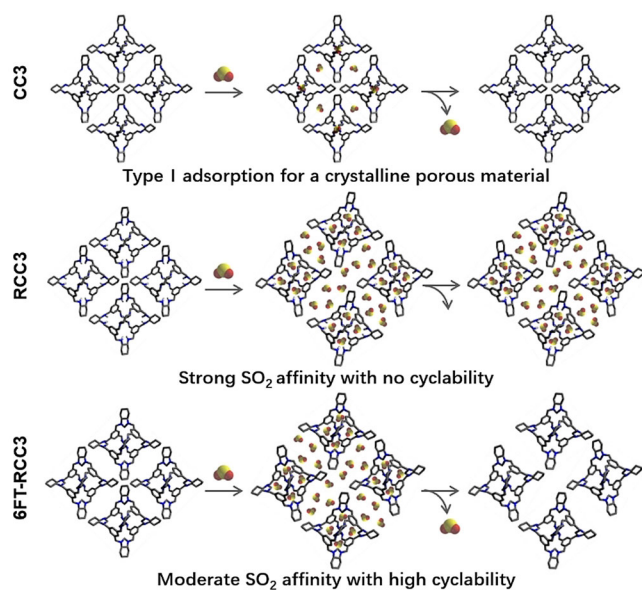
structures were minima on the potential energy surface. All SO<sub>2</sub> binding energies are reported with zero-point vibrational energy corrections.

The SO<sub>2</sub> binding energies were calculated as the difference between the unbound POC moiety and SO<sub>2</sub> from that of the complex. The structures of the moieties, SO<sub>2</sub> binding

energies, and shortest N–S distances are shown in Table 2. The SO<sub>2</sub> binding energies follow the trend of the experimental heats of adsorption, increasing from CC3 (49.7 kJ mol<sup>-1</sup>) to 6FT-RCC3 (68.6 kJ mol<sup>-1</sup>) to RCC3 (86.4 kJ mol<sup>-1</sup>). These

**Table 2:** Structure of the POC moieties, the corresponding SO<sub>2</sub> binding energies, and shortest N–S distance to the SO<sub>2</sub> molecule for each system. All binding is exergonic.

| Parent POC                 | CC3   | RCC3  | 6FT-RCC3 |
|----------------------------|-------|-------|----------|
| BE [kJ mol <sup>-1</sup> ] | 49.7  | 86.4  | 68.6     |
| r(N–S) [Å]                 | 2.430 | 2.390 | 2.415    |



**Figure 5.** Three types of SO<sub>2</sub> adsorption behaviours of porous organic cages.

binding energies are greater than for imidazole (39.1 kJ mol<sup>-1</sup>), and a range of imidazole derivatives reported by Shannon et al.<sup>[61]</sup> The results are again consistent with the notion that binding strength increases with the degree of substitution, since the electron-donating alkyl groups enhance the nucleophilic character of the N atoms resulting in a greater SO<sub>2</sub> affinity.

Binding was investigated beyond one SO<sub>2</sub> molecule for the 6FT-RCC3 moiety and shows that 2SO<sub>2</sub> molecules bind per moiety with a negligible change to the binding energy, and (Table 3). This result supports the experimental result of 1:1 binding of SO<sub>2</sub> to N atoms in the structure.

**Table 3:** Binding energies per SO<sub>2</sub> molecule to the 6FT-RCC3 derived moiety, and shortest N-S distances for each SO<sub>2</sub> molecule in the system.

| No. of SO <sub>2</sub> | BE per SO <sub>2</sub><br>[kJ mol <sup>-1</sup> ] | R(N-S) [Å] |       |         |
|------------------------|---|------------|-------|---------|
|                        |   | Min.       | Max.  | Average |
| 1                      | 68.6  | –          | –     | 2.415   |
| 2                      | 65.0  | 2.389      | 2.395 | 2.392   |
| 3                      | 54.7  | 2.331      | 4.770 | 3.166   |
| 4                      | 49.8  | 2.330      | 4.854 | 3.567   |

Based on the combined experimental and computational results, these three structurally related cages have quite distinct SO<sub>2</sub> adsorption behaviors, which result from their different functional groups as well as their packing modes in the solid state (Figure 5). CC3 adsorbs SO<sub>2</sub> molecules like a typical crystalline physisorptive porous solid, where SO<sub>2</sub> molecules are accommodated in its pore structure without significant adsorbate-adsorbent interactions. The pore structure of CC3 is unchanged during the SO<sub>2</sub> adsorption-desorption cycles.

The amine groups of RCC3 provide very strong binding sites for SO<sub>2</sub> molecules drawing more gas molecules into the rather flexible pore structure of RCC3. However, those SO<sub>2</sub> molecules are then hard to desorb from RCC3 structure, because of the high bind affinity between SO<sub>2</sub> and RCC3 (82.78 kJ mol<sup>-1</sup>). By contrast, the imidazolidine rings on 6FT-RCC3 seem have an ideal affinity for SO<sub>2</sub> at 43.03 kJ mol<sup>-1</sup>; they can attract a large amount of SO<sub>2</sub> into the pore structure, but the adsorbed gas can still be easily removed under dynamic vacuum at 80 °C.

## Conclusion

In summary, we present the first experimental study of porous organic cages for gaseous SO<sub>2</sub> capture. Three structurally related cage materials were studied, differing only in their functional groups (imines, CC3; secondary amines, RCC3; tertiary amines, 6FT-RCC3). The three cages have distinct SO<sub>2</sub> adsorption behaviors, which stems from their very different SO<sub>2</sub>-adsorbent affinities, as confirmed by adsorption isotherms, FTIR spectroscopy and <sup>13</sup>C CP MAS NMR experiments. 6FT-RCC3 showed a remarkable SO<sub>2</sub> uptake at 13.78 mmol g<sup>-1</sup> (1 bar, room temperature), rivaling the best performing MOF materials and polymers for this application, as well as showing exceptional stability and cyclability. In particular, high uptake at low partial pressures indicates the potential of 6FT-RCC3 for trace SO<sub>2</sub> capture.

The most prevalent technology for SO<sub>2</sub> today is alkaline scrubbers, but as discussed above, these have numerous disadvantages. Effectively, we have removed the need for an aqueous solvent here by developing a porous organic base. We believe that the modest surface area of these materials is an advantage because their relatively high density means that the volumetric SO<sub>2</sub> storage capacity is very high. For example, at 298 K/1 bar, 6FT-CC3 adsorbs 13.78 mmol g<sup>-1</sup> SO<sub>2</sub>, which equates to 16.4 SO<sub>2</sub> molecules per cage, on average; that is, one per amine group plus 4.4 others. Since these cages pack

a large number of amine groups into a small, compact volume (Figure 1), this equates to an exceptional SO<sub>2</sub> storage density, in principle allowing for reductions in scale of adsorbers based on these materials. 6FT-CC3 shows excellent cyclability over at least 50 sorption/desorption cycles (Figure 3) and, unlike many MOFs and other frameworks, loss of crystallinity does not necessarily equate to reduction in porosity for these cage materials.<sup>[32]</sup> Coupled with good processibility options and, recently, proven synthetic scalability,<sup>[62]</sup> we believe that POCs such as 6FT-RCC3 have strong promise for real-life SO<sub>2</sub> capture.

## Acknowledgements

The authors thank PAPIIT-UNAM (Grant IN202820), Mexico for financial support. E.M.-A. thanks to CONACYT for a PhD fellowship (770954); M.Sc. G. Cedillo Valverde for its support on NMR experiments; M.Sc. R. Martínez-Serrano for its support on FTIR experiments. A.I.C. and M.L. acknowledge the Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) (EP/N004884/1) and the Leverhulme Trust via the Leverhulme Research Centre for Functional Materials Design for funding. D.H. thanks the Oversea Study Program of Guangzhou Elite Project provided by Guangzhou City, China for financial support. Thanks to U. Winnberg (Pharma View Consulting SC) for scientific discussions and G. Ibarra-Winnberg for conceptualising the design of this contribution.

## Conflict of interest

The authors declare the following competing financial interest(s): A.I.C. and M.L. have a financial interest in the start-up company CageCapture Ltd, which is seeking to commercialize porous organic cages.

**Keywords:** adsorption · chemical stability · porous organic cages · SO<sub>2</sub>

- [1] R. A. Silva, J. J. West, J.-F. Lamarque, D. T. Shindell, W. J. Collins, G. Faluvegi, G. A. Folberth, L. W. Horowitz, T. Nagashima, V. Naik, S. T. Rumbold, K. Sudo, T. Takemura, D. Bergmann, P. Cameron-Smith, R. M. Doherty, B. Josse, I. A. MacKenzie, D. S. Stevenson, G. Zeng, *Nat. Clim. Change* **2017**, *7*, 647–651.
- [2] a) J. J. West, S. J. Smith, R. A. Silva, V. Naik, Y. Zhang, Z. Adelman, M. M. Fry, S. Anenberg, L. W. Horowitz, J.-F. Lamarque, *Nat. Clim. Change* **2013**, *3*, 885–889; b) I. Manisalidis, E. Stavropoulou, A. Stavropoulou, E. Beirtzoglou, *Front. Public Health* **2020**, *8*, 00014.
- [3] a) F. C. Menz, H. M. Seip, *Environ. Sci. Policy* **2004**, *7*, 253–265; b) M. Ahmed Bhuiyan, H. U. R. Khan, K. Zaman, S. S. Hishan, *Environ. Res.* **2018**, *160*, 398–411.
- [4] S. J. Smith, J. van Aardenne, Z. Klimont, R. J. Andres, A. Volke, S. D. Arias, *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, *11*, 1101–1116.
- [5] World Health Organization, Air quality guidelines. Global update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, **2006**.

- [6] J. W. Osterman, I. A. Greaves, T. J. Smith, S. K. Hammond, J. M. Robins, G. Thériault, *Occup. Environ. Med.* **1989**, *46*, 629–635.
- [7] World Health Organization, Air quality guidelines. Global update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, **2006**.
- [8] Environmental Protection Agency, Risk and Exposure Assessment for the Review of the Primary National Ambient Air Quality Standard for Sulfur Oxides, U.S. Environmental Protection Agency, North Carolina, **2018**.
- [9] P. Amoatey, H. Omidvarborna, M. S. Baawain, A. Al-Mamun, *Process Saf. Environ. Prot.* **2019**, *123*, 215–228.
- [10] World Health Organization, WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, **2010**.
- [11] F. W. Adams, *Ind. Eng. Chem.* **1933**, *25*, 424–428.
- [12] R. K. Srivastava, W. Jozewicz, C. Singer, *Environ. Prog. Sustainable Energy* **2001**, *20*, 219–228.
- [13] R. Hardman, R. Stacy, E. Dismukes, Estimating Sulfuric Acid Aerosol Emissions from Coal-Fired Power Plants. In Proceedings of the Conference on Formation, Distribution, Impact, and Fate of Sulfur Trioxide in Utility Flue Gas Streams, U.S. Department of Energy-FETC, Pittsburgh, PA, **1998**, pp. 1–11.
- [14] World Health Organization, Air quality guidelines. Global update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, **2006**.
- [15] A. Demirbas, *Energy Sources Part A* **2006**, *28*, 1329–1335.
- [16] N. D. Hutson, B. A. Reisner, R. T. Yang, B. H. Toby, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3020–3031.
- [17] P. S. Lowell, K. Schwitzgebel, T. B. Parsons, K. J. Sladek, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1971**, *10*, 384–390.
- [18] S. H. Overbury, D. R. Mullins, D. R. Huntley, L. Kundakovic, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 11308–11317.
- [19] a) X. Han, S. Yang, M. Schröder, *Nat. Rev. Chem.* **2019**, *3*, 108–118; b) A. J. Rieth, A. M. Wright, M. Dincă, *Nat. Rev. Mater.* **2019**, *4*, 708–725.
- [20] a) S. Yang, J. Sun, A. J. Ramirez-Cuesta, S. K. Callear, W. I. F. David, D. P. Anderson, R. Newby, A. J. Blake, J. E. Parker, C. C. Tang, M. Schröder, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 887–894; b) M. Savage, Y. Cheng, T. L. Easun, J. E. Eyley, S. P. Argent, M. R. Warren, W. Lewis, C. Murray, C. C. Tang, M. D. Frogley, G. Cinque, J. Sun, S. Rudić, R. T. Murden, M. J. Benham, A. N. Fitch, A. J. Blake, A. J. Ramirez-Cuesta, S. Yang, M. Schröder, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8705–8711; c) J. A. Zárate, E. Sánchez-González, D. R. Williams, E. González-Zamora, V. Martis, A. Martínez, J. Balmaseda, G. Maurin, I. A. Ibarra, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 15580–15584.
- [21] E. Martínez-Ahumada, M. L. Díaz-Ramírez, H. A. Lara-García, D. R. Williams, V. Martis, V. Jancik, E. Lima, I. A. Ibarra, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 11515–11520.
- [22] L. Feng, K.-Y. Wang, G. S. Day, M. R. Ryder, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 13087–13133.
- [23] T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsá, A. M. Z. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 973–978.
- [24] a) T. Hasell, A. I. Cooper, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16053; b) M. A. Little, A. I. Cooper, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1909842; c) P. Wagner, F. Rominger, W.-S. Zhang, J. H. Gross, S. M. Elbert, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 8896–8904; d) P.-E. Alexandre, W.-S. Zhang, F. Rominger, S. M. Elbert, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19675–19679; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 19843–19847; e) K. Su, W. Wang, S. Du, C. Ji, M. Zhou, D. Yuan, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18060–18072.
- [25] T. Hasell, M. Miklitz, A. Stephenson, M. A. Little, S. Y. Chong, R. Clowes, L. Chen, D. Holden, G. A. Tribello, K. E. Jelfs, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1653–1659.
- [26] L. Chen, P. S. Reiss, S. Y. Chong, D. Holden, K. E. Jelfs, T. Hasell, M. A. Little, A. Kewley, M. E. Briggs, A. Stephenson, K. M. Thomas, J. A. Armstrong, J. Bell, J. Busto, R. Noel, J. Liu, D. M. Strachan, P. K. Thallapally, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 954–960.
- [27] M. Liu, M. A. Little, K. E. Jelfs, J. T. A. Jones, M. Schmidtman, S. Y. Chong, T. Hasell, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7583–7586.
- [28] G. Zhu, C. D. Hoffman, Y. Liu, S. Bhattacharyya, U. Tumuluri, M. L. Jue, Z. Wu, D. S. Sholl, S. Nair, C. W. Jones, R. P. Lively, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10743–10747.
- [29] A. F. Bushell, P. M. Budd, M. P. Attfield, J. T. A. Jones, T. Hasell, A. I. Cooper, P. Bernardo, F. Bazzarelli, G. Clarizia, J. C. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1253–1256; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1291–1294.
- [30] Q. Song, S. Jiang, T. Hasell, M. Liu, S. Sun, A. K. Cheetham, E. Sivaniah, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2629–2637.
- [31] A. Kewley, A. Stephenson, L. Chen, M. E. Briggs, T. Hasell, A. I. Cooper, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3207–3210.
- [32] T. Hasell, S. Y. Chong, K. E. Jelfs, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 588–598.
- [33] M. E. Briggs, A. G. Slater, N. Lunt, S. Jiang, M. A. Little, R. L. Greenaway, T. Hasell, C. Battilocchio, S. V. Ley, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 17390–17393.
- [34] J. Lucero, C. Osuna, J. M. Crawford, M. A. Carreon, *CrystEngComm* **2019**, *21*, 4534–4537.
- [35] B. D. Egleston, M. C. Brand, F. Greenwell, M. E. Briggs, S. L. James, A. I. Cooper, D. E. Crawford, R. L. Greenaway, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 6582–6589.
- [36] a) P. Brandt, A. Nuhnen, M. Lange, J. Möllmer, O. Weingart, C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 17350–17358; b) Z. Li, F. Liao, F. Jiang, B. Liu, S. Ban, G. Chen, C. Sun, P. Xiao, Y. Sun, *Fluid Phase Equilib.* **2016**, *427*, 259–267; c) K. A. Fioresi, G. M. Psogianakis, G. E. Froudakis, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24906–24914; d) S. Glomb, D. Woschko, G. Makhloufi, C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 37419–37434.
- [37] a) Z. Qu, F. Sun, X. Liu, J. Gao, Z. Qie, G. Zhao, *Surf. Sci.* **2018**, *677*, 78–82; b) A. Wang, R. Fan, X. Pi, S. Hao, X. Zheng, Y. Yang, *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 1973–1984.
- [38] a) D. D. Miller, S. S. C. Chuang, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 6713–6727; b) S. J. Tan, D. D. Do, J. W. Chew, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 21463–21473.
- [39] Y. Sun, E. Zwolińska, A. G. Chmielewski, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2016**, *46*, 119–142.
- [40] a) S. Tothadi, M. A. Little, T. Hasell, M. E. Briggs, S. Y. Chong, M. Liu, A. I. Cooper, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 4933–4941.
- [41] W. Li, J. Zhang, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 174–180.
- [42] a) D. Britt, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 11623–11627; b) T. G. Glover, G. W. Peterson, B. J. Schindler, D. Britt, O. Yaghi, *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 163–170; c) K. Tan, S. Zuluaga, H. Wang, P. Canepa, K. Soliman, J. Cure, J. Li, T. Thonhauser, Y. J. Chabal, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 4227–4235.
- [43] a) J. H. Carter, X. Han, F. Y. Moreau, I. da Silva, A. Nevin, H. G. W. Godfrey, C. C. Tang, S. Yang, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15564–15567; b) S. Yang, L. Liu, J. Sun, K. M. Thomas, A. J. Davies, M. W. George, A. J. Blake, A. H. Hill, A. N. Fitch, C. C. Tang, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4954–4957; c) G. L. Smith, J. E. Eyley, X. Han, X. Zhang, J. Li, N. M. Jacques, H. G. W. Godfrey, S. P. Argent, L. J. M. McPherson, S. J. Teat, Y. Cheng, M. D. Frogley, G. Cinque, S. J. Day, C. C. Tang, T. L. Easun, S. Rudić, A. J.

- Ramirez-Cuesta, S. Yang, M. Schröder, *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 1358–1365.
- [44] a) X. Cui, Q. Yang, L. Yang, R. Krishna, Z. Zhang, Z. Bao, H. Wu, Q. Ren, W. Zhou, B. Chen, H. Xing, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606929; b) X. Sui, Y. Yu, S. Qian, L. Zhou, X. Cui, H. Xing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6986–6991.
- [45] Y. Fu, Z. Wang, S. Li, X. He, C. Pan, J. Yan, G. Yu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 36002–36009.
- [46] a) F.-X. Coudert, A. Boutin, M. Jeffroy, C. Mellot-Draznieks, A. H. Fuchs, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 247–258; b) C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surblé, N. Audebrand, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16273–16278.
- [47] M. Razmkhah, S. Moghadam, M. P. Chenar, F. Moosavi, *J. Mol. Liq.* **2020**, *319*, 114163.
- [48] X. Yu, J. Hao, Z. Xi, T. Liu, Y. Lin, B. Xu, *Atmos. Pollut. Res.* **2019**, *10*, 404–411.
- [49] L. Wang, Y. Zhang, Y. Liu, H. Xie, Y. Xu, J. Wei, *J. Hazard. Mater.* **2020**, *392*, 122504.
- [50] D. Li, Y. Yang, *J. Hazard. Mater.* **2021**, *404*, 124101.
- [51] a) R. Tailor, A. Ahmadalinezhad, A. Sayari, *Chem. Eng. J.* **2014**, *240*, 462–468; b) R. Tailor, M. Abboud, A. Sayari, *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 2025–2034; c) G.-Y. Lee, J. Lee, H. T. Vo, S. Kim, H. Lee, T. Park, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 557.
- [52] a) A. G. Briggs, *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, 391–393; b) T. Shimanouchi, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1977**, *6*, 993–1102.
- [53] R. R. Lucchese, K. Haber, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7617–7620.
- [54] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher in *Structure Determination of Organic Compounds Tables of Spectral Data*, 4th ed., Springer, Berlin, **2009**, pp. 269–271, 277–280, 292–294, 296–298.
- [55] a) T. Ford, *J. Mol. Struct.* **2009**, *924–926*, 466–472; b) L. Nord, *J. Mol. Struct.* **1983**, *96*, 27–35.
- [56] a) R. Steudel, Y. Steudel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4385–4392; b) M. Chai, W. Zhao, G. Li, S. Xu, Q. Jia, Y. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 12502–12510.
- [57] Gaussian16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [58] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868; b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [59] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; b) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [60] a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; b) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465; c) E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 024101; d) E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174104; e) A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 154104.
- [61] M. S. Shannon, A. C. Irvin, H. Liu, J. D. Moon, M. S. Hindman, C. H. Turner, J. E. Bara, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 462–471.
- [62] POCs such as CC3 and RCC3 can now be synthesised on kilogram scale per batch in jacketed reactors. A typical synthesis procedure is described in the Supporting Information.

Manuscript received: April 1, 2021

Accepted manuscript online: May 12, 2021

Version of record online: ■■■ ■■■ ■■■■



## Research Articles

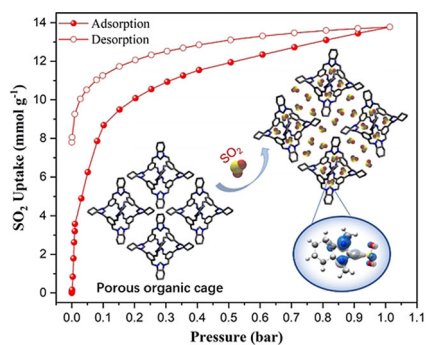


## Porous Organic Cages

E. Martínez-Ahumada, D. He,  
V. Berryman, A. López-Olvera,  
M. Hernandez, V. Jancik, V. Martis,  
M. A. Vera, E. Lima, D. J. Parker,  
A. I. Cooper,\* I. A. Ibarra,\*  
M. Liu\*



SO<sub>2</sub> Capture Using Porous Organic Cages



Porous organic cages (POCs) were investigated for the first time for the capture of SO<sub>2</sub>. A tertiary amine cage (6FT-RCC3) demonstrated remarkably high SO<sub>2</sub> capture that was perfectly reversible for at least 50 adsorption–desorption cycles.

